Pd(II), Ni(II) VE Ru(II) METALLERİNİN AZOL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİ

Neslihan ŞAHİN

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

2012

CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Pd(II), Ni(II) VE Ru(II) METALLERİNİN AZOL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİ

Neslihan ŞAHİN

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Cemal KAYA

Sivas
2012

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Bu çalışma, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanmış ve jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan (Danışman):	Prof. Dr. Cemal KAYA	_____
Üye:	Prof. Dr. Refik ÖZKAN	_____
Üye:	Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR	_____
Üye:	Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ	_____
Üye:	Yrd. Doç. Dr. Duran KARAKAŞ	_____

ONAY

Bu tez çalışması, 02/02/2012 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulu tarafından belirlenen ve yukarıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

/ / 20

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ

Bu tez Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 24.09.2008 tarihli ve 009 sayılı toplantısında kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

Projenin yürütülmesi için kaynak sağlayan Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (CÜBAP-F-274) teşekkür ederim.

Aileme...

İÇİNDEKİLER

ÖZET……		vi
ABSTRACT……..		xii
TEŞEKKÜR……..		xviii
ŞEKİLLER DİZİNİ……...		xix
ŞEMALAR DİZİNİ……..		xxii
ÇİZELGELER DİZİNİ…….		xxiii
KISALTMALAR DİZİNİ…….		xxv
1.	GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER……..	1
1.1	Azol Bileşiklerinin Genel Sentez Yöntemleri ve Reaksiyonları..	2
1.1.1	İmidazoller……..	2
1.1.2	İmidazolinler……...	5
1.1.3	Benzimidazoller……..	7
1.2	Çeşitli Azol Kompleksleri……..	10
1.3	Resorsinarenler……...	13
1.4	Resorsinarenlerin Sentezi ve Yapısı……...	15
1.5	Resorsinarenlerin Kondenzasyon Mekanizması…….	20
1.6	Resorsinarenlerin Koordinasyon Kimyası……..	22
1.6.1	Alt Uç…….	22
1.6.2	Fenolik Gruplar……...	24
1.6.3	*Orto* Pozisyonu……...	26
1.7	Resorsinarenlerin Katalitik Kullanımı……	27
1.8	Kavitantlar, Karkerantlar ve Kapsüller……...	29
1.9	Karbenler……	31
1.10	N-Heterosiklik Karbenler……...	32
1.11	Metal-NHC Komplekslerinin Sentezi…….	34
1.12	Azol Komplekslerinin ve N-heterosiklik Karben Komplekslerinin Uygulamaları……..	35
1.12.1	Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi……..	35

1.12.2	Mizoroki-Heck Eşleşme Tepkimesi……...	37
1.12.3	Kumada-Tamao-Corriu Eşleşmesi Tepkimesi……...	39
1.12.4	Transfer Hidrojenasyon Tepkimesi……	41
2.	MATERYAL VE YÖNTEM……..	44
2.1	Pd(II), Ru(II) ve Ni(II) Metallerinin Azol Kompleksleri……...	46
2.1.1	Azol Ligantlarının Sentezi……..	46
2.1.1.1	*N*-(4-Metilbenzil)imidazolin, **1a**.....	46
2.1.1.2	*N*-(3,5-Dimetilbenzil)imidazolin, **1b**……..	47
2.1.1.3	*N*-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)imidazolin, **1c**……	47
2.1.1.4	*N*-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)imidazolin, **1d**……	48
2.1.1.5	*N*-(4-*Ter*-bütilbenzil)imidazolin, **1e**……...	49
2.1.1.6	1-(2,6-Diizopropilfenil)imidazol……	49
2.1.1.7	*N*-(2-Metilbenzil)benzimidazol, **2a**……	50
2.1.1.8	*N*-(3,5-Dimetilbenzil)benzimidazol, **2b**……..	50
2.1.1.9	*N*-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)benzimidazol, **2c**……	51
2.1.1.10	*N*-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)benzimidazol, **2d**……	51
2.1.1.11	*N*-(4-*Ter*-bütilbenzil)benzimidazol, **2e**……...	52
2.1.1.12	*N*-(3,5-Di-*ter*- bütilbenzil)benzimidazol, **2f**……...	52
2.1.1.13	*N*-(3,4,5-Trimetoksibenzoil)benzimidazol, **2g**……...	53
2.1.1.14	*N*-(Siklohekzil)benzimidazol, **2h**……	54
2.1.2	Azol Komplekslerinin Sentezi……	54
2.1.2.1	Dikloro-(*N*-(4-metilbenzil)imidazolin)-(*p*-simen) rutenyum(II), **3**……	54
2.1.2.2	Dikloro-(*N*-(3,5-dimetilbenzil)imidazolin)-(*p*-simen) rutenyum(II), **4**.....	55
2.1.2.3	Dikloro-(*N*-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin)-(*p*-simen) rutenyum(II), **5**……	55
2.1.2.4	Dikloro-(*N*-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolin)-(*p*-simen) rutenyum(II), **6**……	56
2.1.2.5	Dikloro-(*N*-(4-*ter*-bütilbenzil)imidazolin)-(*p*-simen) rutenyum(II), **7**……	56

2.1.2.6 Dikloro-(*N*-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazol)-(*p*-simen) rutenyum(II), **8**…… 57
2.1.2.7 Dikloro-(*N*-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol)-(*p*-simen) rutenyum(II), **9**…… 58
2.1.2.8 Dikloro-(*N*-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol)-(*p*-simen) rutenyum(II), **10**…….. 58
2.1.2.9 Dikloro-(*N*-(4-*ter*-bütilbenzil)benzimidazol)-(*p*-simen) rutenyum(II), **11**……. 59
2.1.2.10 Dikloro-(*N*-(3,4,5trimetoksibenzoil)benzimidazol)-(*p*-simen) rutenyum(II), **12**……. 60
2.1.2.11 Dikloro-(*N*-siklohekzilbenzimidazol)-(*p*-simen) rutenyum(II), **13**…….. 60
2.1.2.12 Dikloro-trietilfosfin-(*N*-(4-metilbenzil)imidazolin) paladyum(II), **14**……. 61
2.1.2.13 Dikloro-trietilfosfin-(*N*-(2metilbenzil)benzimidazol) paladyum(II), **15**……. 61
2.1.2.14 Dikloro-trietilfosfin-(*N*-(3-metilbenzil)benzimidazol) paladyum(II), **16**……. 62
2.1.2.15 Dikloro-trietilfosfin-(*N*-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazol) paladyum(II), **17**……. 63
2.1.2.16 Dikloro-trietilfosfin-(*N*-(3,4,5-trimetoksibenzoil)benzimidazol) paladyum(II), **18**……. 63
2.1.2.17 Diklorotetrapiridinnikel(II)……. 64
2.1.2.18 Trans-diklorido-tetrakis-(*N*-metil-imidazol)nikel(II), **19**……... 64
2.1.2.19 Trans-diklorido-tetrakis-(N-(2,6-diisopropilfenil)imidazol) nikel(II), **20**……. 65
2.2 Yeni *N*-Heterosiklik Karben Öncüleri Ve Pd(II) Kompleksleri … 66
2.2.1 N-Heterosiklik Karben Öncülerinin Sentezi……... 66
2.2.1.1 Tetrapentil-sübstitüye Resorsin[4]aren……... 66
2.2.1.2 5,11,17,23-Tetrabromo Resorsin[4]aren…… 66
2.2.1.3 5,11,17,23-Tetrabromo-4(24),6(10),12(16),18(22)-

	tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetra-pentil-resorsin[4]aren……..	67
2.2.1.4	Monobromo-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetra-pentil-resorsin[4]aren…….	68
2.2.1.5	5-*N*-imidazolil-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetra-pentil-resorsin[4]aren, **21**……...	69
2.2.1.6	*N*-(3-alkilimidazolyum-1-il)-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetra-pentil-resorsin[4]aren bromür, **22** ve **23**…….	70
2.2.1.7	5-*N*-(3-benzilimidazolyum-1-il)-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetra-pentil-resorsin[4]aren bromür, **24**……..	71
2.2.1.8	1-Fenilimidazol……...	71
2.2.1.9	1-(2-metoksifenil)imidazole……...	72
2.2.1.10	1-(2,6-dimetoksifenil)imidazol, **25**…….	72
2.2.1.11	1-Benzil-3-arilimidazol bromür, **26-28**……..	73
2.2.2	NHC Komplekslerinin Sentezi……...	74
2.2.2.1	Dibromo-piridin-{5-(3-propilimidazol-2-iden-1-il)-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentil resorsin[4]aren}paladyum(II), **29**……...	74
2.2.2.2	Dibromo-piridin-{5-(3-benzilimidazol-2-iden-1-il)-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentil resorsin[4]aren}paladyum(II), **30**……...	75
2.2.2.3	*Trans*-Dibromido-bis{5-(3-diizopropilimidazol-2-iden-1-il)-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren}palladyum(II), **31**……..	75
2.2.2.4	Dibromo-piridin-{1-(3-benzilimidazol-2-iden-1-il)-2,6-dimetoksifenil paladyum(II), **32**…….	76
2.2.2.5	Klorido-(*o*-dimetilaminometilfenil-C,N)-{5-(3-benzilimidazol-2-iden-1-il)-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetramethilendioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren}paladyum(II), **33**……..	77

2.2.2.6	*o*-Dimetilaminometilfenil-*C,N*)-{5-(3-benzilimidazol-2-iden-1-il)-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi -2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren}paladyum(II)tetrafluroborat, **34**……..	78
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA…….	79
3.1	İmidazolin ve Benzimidazol Ligantlarının Sentezi……	80
3.2	Ru(II)-Azol Komplekslerinin Sentezi…….	81
3.3	Pd(II)-Azol Komplekslerinin Sentezi…….	104
3.4	Ni(II)-Azol Komplekslerinin Sentezi…….	115
3.5	Resorsinaren-imidazol Tuzlarının Sentezi……..	118
3.6	Aril-imidazol Tuzlarının Sentezi……	133
3.7	NHC-Pd Komplekslerinin Sentezi……..	141
3.8	Ru(II) Komplekslerinin, **3-13**, Transfer Hidrojenasyon Tepkimesindeki Aktivitelerinin İncelenmesi……..	158
3.9	Pd(II) Komplekslerinin, **14-18**, Mizoroki-Heck Eşleşme Tepkimesindeki Aktivitelerinin İncelenmesi……..	160
3.10	Nikel(II) Komplekslerinin, **19** ve **20**, Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesindeki Aktivitelerinin İncelenmesi……...	161
3.11	İmidazolyum Tuzları **22-24** ve **26-28**'in Suzuki-Miyura Eşleşme Tepkimelerindeki Aktivitelerinin İncelenmesi……...	164
3.12	İmidazolyum Tuzları **22-24** ve **26-28** 'in Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesinin İncelenmesi……	170
4.	SONUÇ……...	177
	KAYNAKLAR……...	179
	ÖZGEÇMİŞ……	190

ÖZET

Doktora Tezi

Pd(II), Ni(II) VE Ru(II) METALLERİNİN AZOL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİ

Neslihan ŞAHİN

Cumhuriyet Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

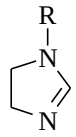
Danışman: Prof. Dr. Cemal KAYA
2012, xxvi+190 sayfa

Azol türevleri dikkate değer biyolojik özelliklerinden dolayı pestisit ve ilaçların sentezinde yaygın olarak uygulama alanı bulmaktadır. Ayrıca, azoller iyi elektron verici olarak görev alan ve zayıf etkileşim sağlayan koordine fonksiyonel malzemeler alanında da kullanılmaktadır ve hava ve neme karşı kararlılıkları nedeniyle geçiş metal katalizörleri için önemli ligant haline gelmektedir.

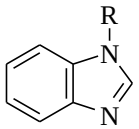
Azol ligantı içeren metal türevlerine, koordinasyon kimyasında günden güne artan bir ilgi vardır. NHC-metal kompleksleri ve N-koordine metal kompleksleri bu tür bileşikler arasında yer almaktadır ve C-C bağ oluşum reaksiyonları, olefin metatezi, hidroformilasyon, hidrosilasyon ve polimerizasyon reaksiyonları gibi değişik katalitik sistemlerde kullanılmaktadır.

Bu çalışmada katalizör olarak kullanılmak üzere yeni bileşikler sentezlenmiş ve katalitik özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmanın sonuçları 8 ana bölümde özetlenebilir:

1) Birinci bölümde, imidazolin (**1a-1e**) ve benzimidazol (**2a-2h**) ligantları hazırlanarak yapıları spektroskopik tekniklerle aydınlatıldı.

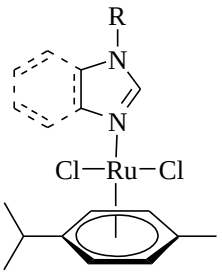


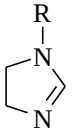
R= $CH_2C_6H_4$-4-CH_3	**1a**
$CH_2C_6H_3$-3,5-$(CH_3)_2$	**1b**
CH_2C_6H-2,3,5,6-$(CH_3)_4$	**1c**
CH_2C_6-2,3,4,5,6-$(CH_3)_5$	**1d**
$CH_2C_6H_4$-4-$C(CH_3)_3$	**1e**

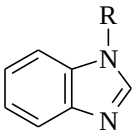


R= $CH_2C_6H_4$-2-CH_3	**2a**
$CH_2C_6H_3$-3,5-$(CH_3)_2$	**2b**
CH_2C_6H-2,3,5,6-$(CH_3)_4$	**2c**
CH_2C_6-2,3,4,5,6-$(CH_3)_5$	**2d**
$CH_2C_6H_4$-4-$C(CH_3)_3$	**2e**
$CH_2C_6H_3$-3,5-$(C(CH_3)_3)_2$	**2f**
COC_6H_2-3,4,5-$(OCH_3)_3$	**2g**
$CH_2C_6H_{11}$	**2h**

2) İmidazolin ve benzimidazol ligantları ile $[RuCl_2(p\text{-}simen)]_2$'nin etkileştirilmesinden *N*-koordine Ru(II) kompleksleri (**3-13**) sentezlenerek yapıları spektroskopik tekniklerle aydınlatıldı.

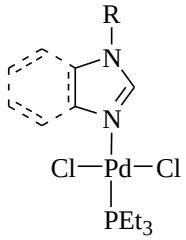


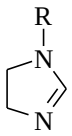


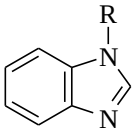


R= -$CH_2C_6H_4$-4-CH_3	**3**	R= -$CH_2C_6H_3$-3,5-$(CH_3)_2$	**8**
-$CH_2C_6H_3$-3,5-$(CH_3)_2$	**4**	-CH_2C_6H-2,3,5,6-$(CH_3)_4$	**9**
-CH_2C_6H-2,3,5,6-$(CH_3)_4$	**5**	-CH_2C_6-2,3,4,5,6-$(CH_3)_5$	**10**
-CH_2C_6-2,3,4,5,6-$(CH_3)_5$	**6**	-$CH_2C_6H_4$-4-$C(CH_3)_3$	**11**
-$CH_2C_6H_4$-4-$C(CH_3)_3$	**7**	-COC_6H_2-3,4,5-$(OCH_3)_3$	**12**
		-$CH_2C_6H_{11}$	**13**

3) İmidazolin ve benzimidazol ligantları ile $[PdCl_2PEt_3]_2$'nin etkileştirilmesinden *N*-koordine Pd(II) kompleksleri (**14-17**) sentezlenerek yapıları spektroskopik tekniklerle aydınlatıldı.

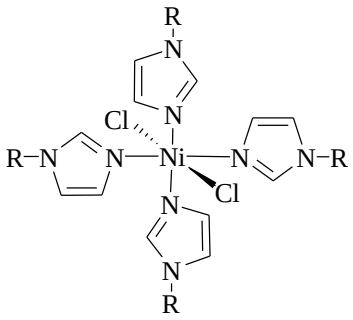






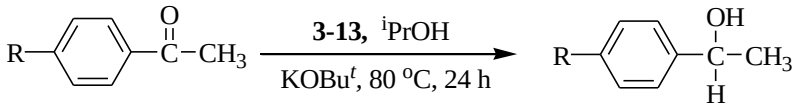
R= $CH_2C_6H_4$-4-$C(CH_3)_3$	**14**	R= $CH_2C_6H_4$-2-CH_3	**15**
		$CH_2C_6H_3$-3,5-$(CH_3)_2$	**16**
		$CH_2C_6H_3$-3,5-$(C(CH_3)_3)_2$	**17**
		COC_6H_2-3,4,5-$(OCH_3)_3$	**18**

4) İmidazol ligantları ile $[NiCl_2Py_4]$'nin etkileştirilmesinden *N*-koordine Ni(II) kompleksleri (**19, 20**) sentezlenerek yapıları spektroskopik tekniklerle aydınlatıldı.

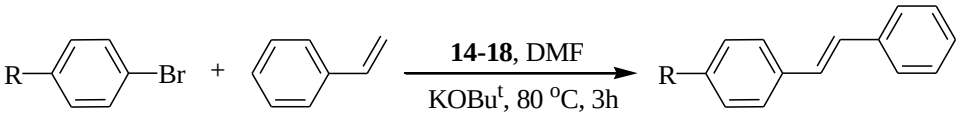


R= CH_3 **19**
$CH(CH_3)_2$ **20**

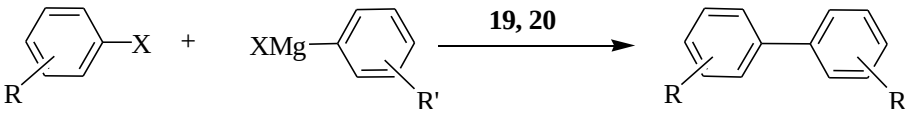
5) Ru(II)-azol komplekslerinin (**3-13**) transfer hidrojenasyon tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi.



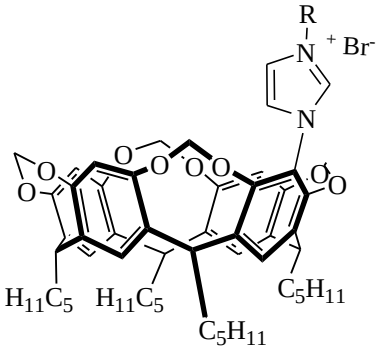
Pd(II)-azol komplekslerinin (**14-18)** Mizoroki-Heck eşleşme tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi.

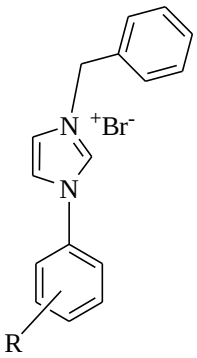


Ni(II)-azol komplekslerinin (**19** ve **10)** Kumada-Tamao-Corriu eşleşme tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi.



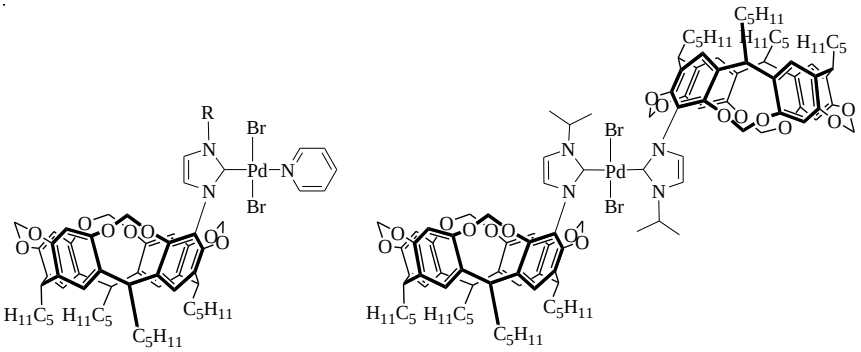
6) Resorsinarenil-imidazolyum tuzları (**22-24**) aril- imidazolyum tuzları (**26-28**) hazırlandı ve bu bileşiklerin yapıları spektroskopik tekniklerle karakterize edildi.





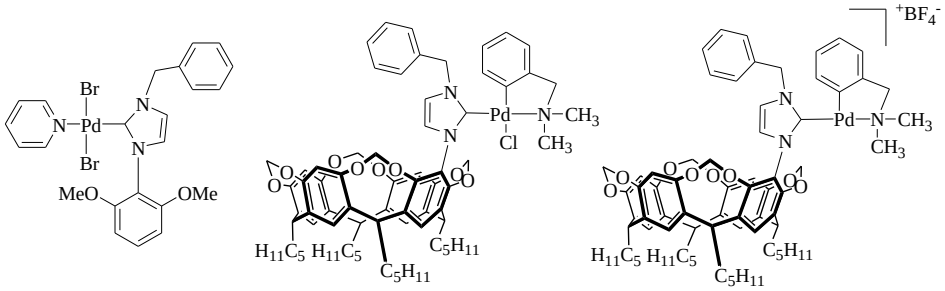
R = $CH_2CH_2CH_3$	**22**	Ar = C_6H_5	**26**
$CH(CH_3)_2$	**23**	2-MeO-C_6H_4	**27**
$CH_2(C_6H_5)$	**24**	2,6-$(MeO)_2$-C_6H_3	**28**

7) İmidazolyum tuzları ile $PdCl_2$ ve $[PdCl(dmba)]_2$'nin etkileştirilmesinden NHC kompleksleri (**29-34**) sentezlendi. Bütün komplekslerin yapıları spektroskopik tekniklerle karakterize edildi.



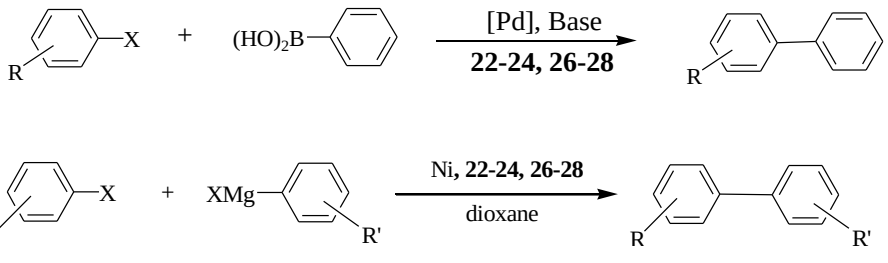
R = propyl **29**
benzyl **30**

31



32 **33** **34**

8) *İn situ* şartlarda, $Pd(OAc)_2$ varlığında imidazolyum tuzları (**22-24, 26-28**) ile oluşturulan NHC komplekslerinin Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri ve $[Ni(cod)_2]$ varlığında imidazolyum tuzları (**22-24, 26-28**) ile oluşturulan NHC komplekslerinin Kumada-Tamao-Corriu eşleşme tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelendi.



ANAHTAR KELİMELER: Azol, *N*-heterosiklik karben, imidazol, imidazolin, benzimidazol, Suzuki, Heck, Kumada

ABSRTRACT

PhD Thesis

SYNTHESIS AND CATALYTIC PROPERTIES OF AZOLE COMPLEXES OF Pd(II), Ni(II) AND Ru(II) METALS

Neslihan ŞAHİN

Cumhuriyet University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

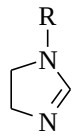
Supervisor: Prof. Dr. Cemal KAYA
2012, xxvi+190 pages

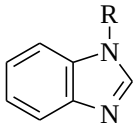
Azole derivatives are widely applied to the synthesis of pesticides and medicines because of their notable biological activities. Azoles are also used in the realm of coordinated functional materials where they act as good electron donors and also provide weak interactions and have become important ligands for transition-metal catalysts due to their stability to air and moisture.

There has been a growing contemporary interest in the coordination chemistry of metal derivatives containing azole ligands. NHC-metal complexes and N-coordinate metal complexes are amoung such compounds and these compounds are used in various catalytic system such as C-C bond formation reactions, olefin metathesis, hydrosilylation, hyrdroformilation and polymerization reactions.

İn this study, new compounds have been synthesized for use in catalysist and studied catalytic properties. The result of this study could be summarized in 8 main sections:

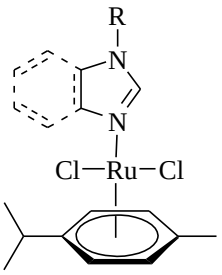
1) İn the first section, imidazoline (**1a-1e**) and benzimidazole (**2a-2h**) ligands were prepared and their structure were characterized by spectroscopic techniques.

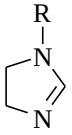


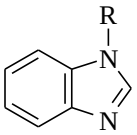


R= $CH_2C_6H_4$-4-CH_3	**1a**	R= $CH_2C_6H_4$-2-CH_3	**2a**
$CH_2C_6H_3$-3,5-$(CH_3)_2$	**1b**	$CH_2C_6H_3$-3,5-$(CH_3)_2$	**2b**
CH_2C_6H-2,3,5,6-$(CH_3)_4$	**1c**	CH_2C_6H-2,3,5,6-$(CH_3)_4$	**2c**
CH_2C_6-2,3,4,5,6-$(CH_3)_5$	**1d**	CH_2C_6-2,3,4,5,6-$(CH_3)_5$	**2d**
$CH_2C_6H_4$-4-$C(CH_3)_3$	**1e**	$CH_2C_6H_4$-4-$C(CH_3)_3$	**2e**
		$CH_2C_6H_3$-3,5-$(C(CH_3)_3)_2$	**2f**
		COC_6H_2-3,4,5-$(OCH_3)_3$	**2g**
		$CH_2C_6H_{11}$	**2h**

2) From reacting $[RuCl_2(p\text{-}cymene)]_2$ with imidazoline and benzimidazole ligands, *N*-coordinated Ru(II) complexes (**3-13**) were synthesized. All complexes were structually characterized by spectroscopic techniques.

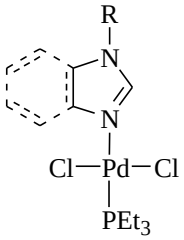


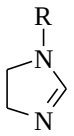


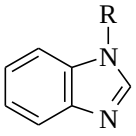


R= -$CH_2C_6H_4$-4-CH_3	**3**	R= -$CH_2C_6H_3$-3,5-$(CH_3)_2$	**8**
-$CH_2C_6H_3$-3,5-$(CH_3)_2$	**4**	-CH_2C_6H-2,3,5,6-$(CH_3)_4$	**9**
-CH_2C_6H-2,3,5,6-$(CH_3)_4$	**5**	-CH_2C_6-2,3,4,5,6-$(CH_3)_5$	**10**
-CH_2C_6-2,3,4,5,6-$(CH_3)_5$	**6**	-$CH_2C_6H_4$-4-$C(CH_3)_3$	**11**
-$CH_2C_6H_4$-4-$C(CH_3)_3$	**7**	-COC_6H_2-3,4,5-$(OCH_3)_3$	**12**
		-$CH_2C_6H_{11}$	**13**

3) From reacting $[PdCl_2PEt_3]_2$ with imidazoline and benzimidazole ligands, *N*-coordinated Pd(II) complexes (**14-18**) were synthesized. All complexes were structually characterized by spectroscopic techniques.

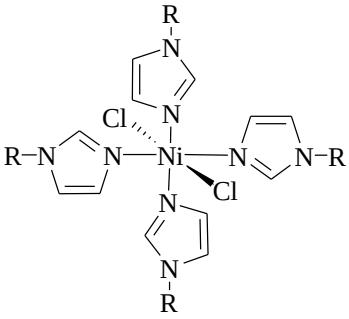






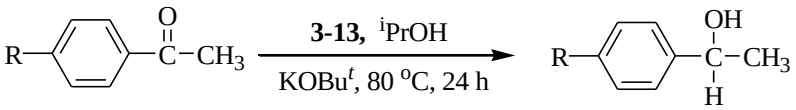
R= $CH_2C_6H_4$-4-$C(CH_3)_3$	**14**	R= $CH_2C_6H_4$-2-CH_3	**15**
		$CH_2C_6H_3$-3,5-$(CH_3)_2$	**16**
		$CH_2C_6H_3$-3,5-$(C(CH_3)_3)_2$	**17**
		COC_6H_2-3,4,5-$(OCH_3)_3$	**18**

4) From reacting [$NiCl_2Py_4$] with imidazole ligands, *N*-coordinated Ni(II) complexes (**19-20**) were synthesized. All complexes were structually characterized by spectroscopic techniques.

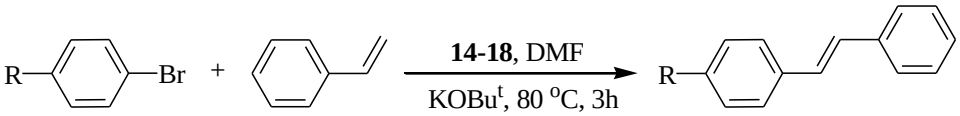


R= CH_3 **19**
$CH(CH_3)_2$ **20**

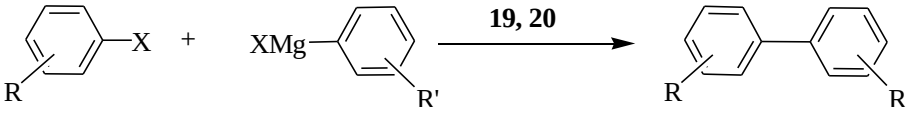
5) Catalytic activities of Ru-azol complexes (**3-13**) were tested in Hydrogenation reactions.



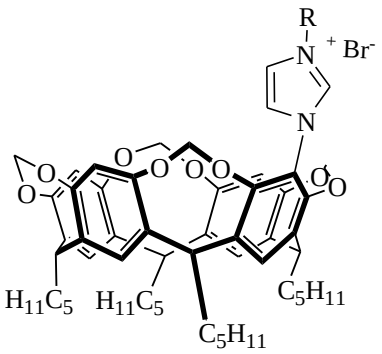
Catalytic activities of Pd-azol complexes (**14-18**) were tested Mizoroki-Heck Cross Coupling reactions.

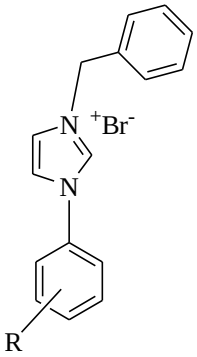


Catalytic activities of Ni-imidazole complexes (**19, 20**) were tested in Kumada-Tamao-Corriu Cross Coupling reactions.



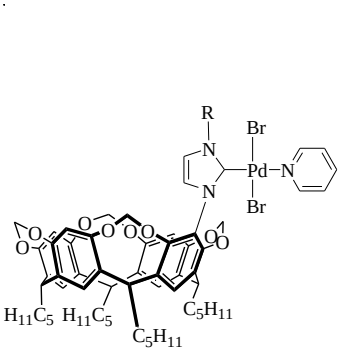
6) Resorcinarenyl-imidazolium salts, **22-24**, and aryl-imidazolium salts, **26-28**, were prepared and their structure were characterized by spectroscopic techniques.



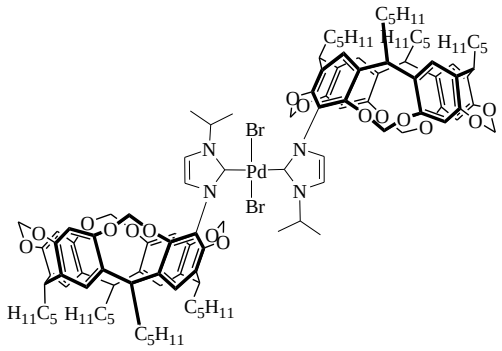


R = $CH_2CH_2CH_3$	**22**	Ar = C_6H_5	**26**
$CH(CH_3)_2$	**23**	2-MeO-C_6H_4	**27**
$CH_2(C_6H_5)$	**24**	2,6-$(MeO)_2$-C_6H_3	**28**

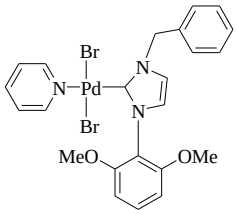
7) From reacting $PdCl_2$ and $[PdCl(dmba)]_2$ with imidazolium salts, NHC complexes were synthesized. All complexes were structually characterized by spectroscopic techniques.



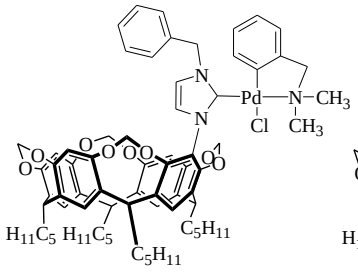
R = propyl **29**
benzyl **30**



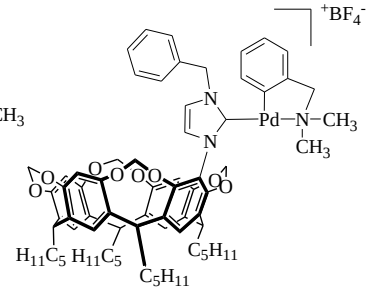
31



32

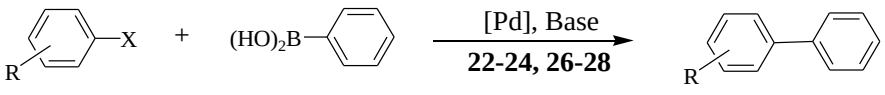


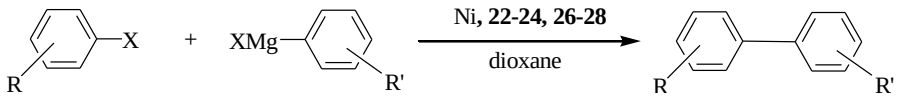
33



34

8) Catalytic activities of NHC complexes formed in situ, in presence of $Pd(OAc)_2$ and prepared imidazolium salts (**22-24, 26-28**) were tested in Suzuki-Miyaura Cross Coupling reactions and in presence of $[Ni(cod)_2]$ and prepared imidazolium salts (**22-24, 26-28**) were tested in Kumada-Tamao-Corriu Cross Coupling reactions.





KEY WORDS: Azole, *N*-heterocyclic carben, imidazole, imidazoline, benzimidazole, Suzuki, Heck, Kumada.

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu çalışmanın tez konusu olarak seçilmesinde, yürütülmesinde, tüm çalışmalarım boyunca benden desteğini, bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen tez danışman hocam sayın Prof. Dr. Cemal KAYA'ya,

Bu çalışmanın tez konusu olarak önerilmesinde, planlanmasında ve yürütülmesinde tüm imkanlarını sağlamaya çalışan, gerekli yerlerde uyarı ve önerileri ile çalışmalarımı yönlendiren, her konuda destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden sayın hocam Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR'e,

Tez çalışması kapsamında yapmış olduğum çalışmaları belirli zamanlarda değerlendirerek gerekli bilgi ve önerilerini sunan İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden hocalarım sayın Prof. Dr. Nevin GÜRBÜZ ve Doç. Dr. Serpil DEMİR'e,

Laboratuvar çalışmalarımın bazı aşamalarında yardım aldığım İnönü Üniversitesi Anorganik Kimya Anabilim Dalı lisansüstü öğrencisi Nazan TEMELLİ'ye,

Fransa-Strasbourg Üniversitesinde bulunduğum süre içinde, doktora tez çalışmalarımın bir bölümünü yapmamda destek olan David SEMERİL, Eric BRENNER ve Dominique MATT'e,

Gerek deneysel çalışmalarım sırasında gerekse tez yazım aşamasında benden yardımlarını ve manevi desteğini esirgemeyen arkadaşım Dr. Serap ŞAHİN BAŞAK'a,

Bugünlere gelene kadar hayatımın her aşamasında çok büyük emekleri olan, sürekli olarak destek ve moral vererek beni teşvik eden değerli aileme,

Deneysel çalışmalarımın bir kısmının yürütülmesi için burs sağlayan TÜBİTAK-BİDEB'e

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1	Resorsinarenlerin Genel Yapısı……	14
Şekil 1.2	Resorsinarenlerin Konformasyonları……...	16
Şekil 1.3	Bazı Resorsinarenlerin Yapıları……...	18
Şekil 1.4	Sübstitüye Resorsinarenlere Örnekler……..	19
Şekil 1.5	a) Uzun Tiyoalkil Kollu Resorsinarenler ve b) Altın Yüzeyinde Tek Tabakanın Oluşumu……..	22
Şekil 1.6	Dalcanale'nin Sentezlediği Dört Yeni Ligant……..	23
Şekil 1.7	Metal Merkezine Yönlenen Resosinarenlerin Fenol Gruplarından Dolayı Oluşan Koordinasyon Bileşikleri…….....	25
Şekil 1.8	Fenol Gruplarının İşlevselliğine Göre Koordinasyon Bileşikleri.....	26
Şekil 1.9	Çok Çekirdekli Resorsinaren Kompleksleri…….	27
Şekil 1.10	Paladyum Katalizli Allilik Alkilasyon İçin Kullanılan Kavitant.	28
Şekil 1.11	Matt'in Tetrafosfin Ligantı……...	29
Şekil 1.12	Köprü Türüne Göre Kavitantların Sınıflandırılması……	29
Şekil 1.13	Metilen Köprülü Resorsinaren İçin Kavitant, Karkerant ve Kapsül Örnekleri……	30
Şekil 1.14	a) Fischer Tipi Karben, b) Schrock Tipi Karben ve Orbital Diyagramları…….	32
Şekil 1.15	İlk N-Heterosiklik Karben Komplekslerine Örnekler……..	33
Şekil 1.16	Bazı N-Heterosiklik Karben Bileşikleri……...	33
Şekil 1.17	Yeni *cis*- ve *trans*-Diizotiyosiyanato-Nikel Kompleksleri……...	41
Şekil 3.1	**3** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları……	83
Şekil 3.2	**4** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları……	85
Şekil 3.3	**5** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları……	87
Şekil 3.4	**6** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları……	89

Şekil 3.5 **7** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları…… 91

Şekil 3.6 **8** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları…… 93

Şekil 3.7 **9** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları…… 95

Şekil 3.8 **10** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları…….. 97

Şekil 3.9 **11** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları…….. 99

Şekil 3.10 **12** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları…….. 101

Şekil 3.11 **13** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları…….. 103

Şekil 3.12 **14** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları…….. 106

Şekil 3.13 **15** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları…….. 108

Şekil 3.14 **16** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları…….. 110

Şekil 3.15 **17** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları…….. 112

Şekil 3.16 **18** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları…….. 114

Şekil 3.17 **19** Bileşiğine ait ^{1}H spektrumu……. 115

Şekil 3.18 **20** Bileşiğine ait ^{1}H spektrumu……. 116

Şekil 3.19 **20** Kompleksine ait ORTEP diyagramı…… 117

Şekil 3.20 **21** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları…….. 120

Şekil 3.21 **22** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları…….. 122

Şekil 3.22 **22** Bileşiğine ait ORTEP diyagramı……. 124

Şekil 3.23 **23** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları…….. 126

Şekil 3.24 **23** Bileşiğine ait ORTEP diyagramı……. 128

Şekil 3.25 **24** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları…….. 130

Şekil 3.26 **24** Bileşiğine ait ORTEP diyagramı……. 132

Şekil 3.27 **25** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları…….. 134

Şekil 3.28 **26** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları…….. 136

Şekil 3.29 **27** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları…….. 138

Şekil 3.30 **28** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları…….. 140

Şekil 3.31 **29** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları…….. 143

Şekil 3.32 **30** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları…….. 145

Şekil 3.33 **30** Bileşiğine ait ORTEP diyagramı……. 147

Şekil 3.34 **31** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları…….. 149

Şekil 3.35 **32** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları…….. 151

Şekil 3.36 **33** Bileşiğine ait ^{1}H ^{13}C ve ^{19}F spektrumları…… 154

Şekil 3.37 **34** Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları…….. 157

ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1	Resorsinarenlerin Genel Sentezi …….	15
Şema 1.2	Resorsinarenlerin Kondenzasyonu için Weinelt ve Schneider Tarafından Önerilen Mekanizma …….....	21
Şema 1.3	Farklı Metal Öncüleri ile Ligant d'nin Oluşturduğu Farklı Koordinasyon Şekilleri …….....	24
Şema 1.4	Metal-NHC Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemleri ……	34
Şema 1.5	Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi……	35
Şema 1.6	Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi İçin Mekanizma…….	36
Şema 1.7	Mizoroki-Heck Eşleşme Tepkimesi…….	38
Şema 1.8	Mizoroki-Heck Eşleşme Tepkimesi İçin Mekanizma……..	38
Şema 1.9	Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesi……	39
Şema 1.10	Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesi İçin Mekanizma….	40
Şema 3.1	Sentezlenen İmidazolin Ligantları……...	80
Şema 3.2	Sentezlenen Benzimidazol Ligantları……..	80
Şema 3.3	Sentezlenen Ru(II)-Azol Kompleksleri……	81
Şema 3.4	Sentezlenen Pd(II)-Azol Kompleksleri……	104
Şema 3.5	Sentezlenen Ni(II)-Azol Kompleksleri……	115
Şema 3.6	Sentezlenen resorsinaren-imidazol ligantları……...	118
Şema 3.7	Sentezlenen Aril-İmidazol Tuzları……...	133
Şema 3.8	Sentezlenen NHC-Pd Kompleksleri…….	141

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 $RC_6H_4COCH_3$ ile ^{i}Propanol'ün Transfer Hidrojenasyon Tepkimesinde Rutenyum Kompleksleri 3-13'ün Kullanımı... 159

Çizelge 3.2 $RC_6H_4COCH_3$ ile Mizoroki-Heck Eşleşme Tepkimesinde Paladyum Kompleksleri 14-18'in Kullanımı…….. 161

Çizelge 3.3 ArMgX ile Arilbromürler arasındaki Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesinde Nikel Kompleksleri 19 ve 20'nin Kullanımı…… 163

Çizelge 3.4 ArMgX ile Arilklorürler arasındaki Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesinde Nikel Kompleksleri 19 ve 20'nin Kullanımı…… 164

Çizelge 3.5 Optimal palladyum öncüsü, baz ve ArBr/$PhB(OH)_2$ oranının bulunması için bromanisol ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi…….. 166

Çizelge 3.6 Optimal ligant/Pd oranının bulunması için bromanisol ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi…… 167

Çizelge 3.7 $[Pd(OAc)_2]$/imidazolyum Tuzları 22, 23, 24 ile Katalizlenen Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi…….. 168

Çizelge 3.8 İmidazolyum Tuzları 24, 26, 27 ve 28 ile Katalizlenen Aril Bromürlerin Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi…….. 169

Çizelge 3.9 $[Pd(OAc)_2]$/imidazolyum Tuzu 24 ile Katalizlenen Arilklorürlerin Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi…….. 170

Çizelge 3.10 Optimal Nikel Öncüsü ve Imidazolyum / Nikel Oranının Bulunması İçin Bromanisol ile Fenilmagnezyum Bromür Arasındaki Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesi…… 171

Çizelge 3.11 Optimal Sıcaklık ve Arilhalojenür/PhMgBr Oranının Bulunması İçin Bromanisol ile Fenilmagnezyum Bromür Arasındaki Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesi…… 172

Çizelge 3.12 $[Ni(cod)_2]$ / İmidazolyum Tuzu ile Katalizlenen

Arilbromürlerin Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesi 173
Çizelge 3.13 [Ni(cod)$_2$] / İmidazolyum Tuzu ile Katalizlenen
Arilbromürlerin Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesi 174
Çizelge 3.14 [Ni(cod)$_2$] / İmidazolyum Tuzu 24 ile Katalizlenen
Arilbromürlerin Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesi. 175
Çizelge 3.15 [Ni(cod)$_2$] / İmidazolyum Tuzu 24 ile Katalizlenen
Arilklorürlerin Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesi... 176

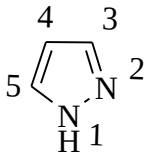
KISALTMALAR DİZİNİ

Bipy	Bipiridin
Bimah	Metilmetamin-1H-benzimidazol
Binap	Binaftil
Bü	Bütil
^{i}Bü	İzobütil
COD	Siklokta-1,5-dien
CM	Çapraz metatez
Dba	Tris(dibenzylideneacetone)
DCM	Diklormetan
Dme	Dimetoksietan
DMEDA	N,N-dimetiletilendiamin
DMF	Dimetilformamit
DRA	Direkt redüktif aminasyon
EDTA	Etilen diamin tetra asetik asit
EtOAc	Etilasetat
EtOH	Etil alkol
Ezo	Elektronca zengin olefin
GC	Gaz kromatografisi
Josiphos	Difenilposfinoferrosenil
Kat.	Katalizör
KOBü^{t}	Potasyum tesiyer bütoksit
Me	Metil
MeO-BIPHEP	Metoksi-bifenilfosfin
MeOH	Metil alkol
MS	Kütle spektrumu
NBS	N-Bromosüksinimid
NHC	N-Heterosiklik karben
NMP	N-Metilpirolidon
NMR	Nükleer manyetik rezonans
p	Para

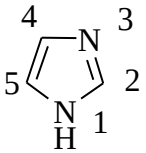
PEt_3	Trietilfosfin
Ph	Fenil
^{i}Pr	İzopropil
Py	Piridin
RCM	Halka kapama
ROMP	Halka açma polimerizasyonu
Sac	Sakkarinat
THF	Tetrahidrofuran
TMHD	2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanedionat
TOF	Katalitik çevrim frekansı
Tp	Hidrotris(pirazol-1-il)borat

1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

Halkasında karbon atomu dışında oksijen, azot ve kükürt gibi heteroatomlar içeren bileşiklere heterosiklik bileşikler denir. Azoller; azot atomu içeren beş üyeli heterosiklik bileşikler olarak tanımlanır. İki azot içeren beş üyeli halkalar, diazoller olarak bilinen heterosiklik bileşiklerdir. Bunlar 1,2-diazoller ve 1,3-diazoller olmak üzere iki farklı izomere sahiptirler. 1,2-diazoller, 1,3-diazollerden daha az nükleofilik ve baziktirler. Azoller ve türevleri fungisidler, herbisidler, bitki yetiştirme düzenleyicileri ve tedavi edici maddeler gibi biyolojik öneme sahip olmalarının yanı sıra, epoksi reçinelerde taşıyıcı ve paslanmayı önleyici madde olarakta kullanılır. Yeşil kimya ve organometalik kimyadaki son gelişmelerde, imidazolinlerin sürfaktan (sıvının yüzey gerilimini azaltan maddeler) özelliğe sahip olmaları, iyonik sıvılar olarak imidazollerin kullanımı, imidazollerden türeyen N-heterosiklik karbenlerin sentezi ve birçok uygulama alanı bulması azollere olan ilgiyi arttırtmıştır.

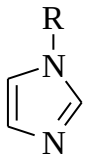


1,2-diazol
(pirazol)

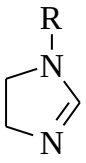


1,3-diazol
(imidazol)

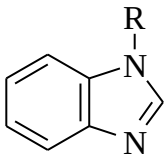
İmidazol, benzimidazol ve imidazolin bilinen en yaygın azol bileşiklerdir. 1,3-diazollerden olan imidazollerde (Im) 4 ve 5 numaralı karbonlar arasında çift bağ bulunurken imidazolinler (Imd) doymuş bileşiklerdir. Benzimidazolde (BIm) ise imidazol halkasının 4. ve 5. konumlarında benzen halkası bulunur.



Im



Imd



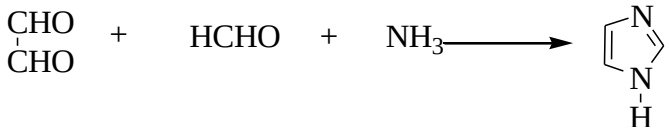
BIm

Tez kapsamında azol bileşikleri olan imidazol, imidazolin ve benzimidazol'ün çeşitli türevleri sentezlenmiş, bu azol bileşiklerinin palladyum, nikel ve rutenyum kompleksleri hazırlanmış ve bu komplekslerin bazı katalitik tepkimelerdeki aktiviteleri incelenmiştir.

1.1 Azol Bileşiklerinin Genel Sentez Yöntemleri ve Reaksiyonları

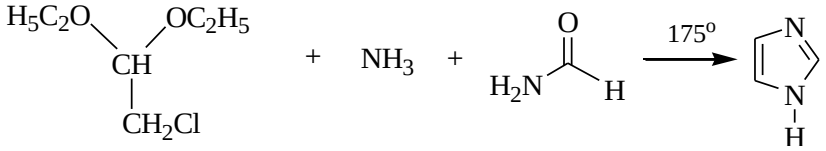
1.1.1 İmidazoller

Glioksalin Raney Nikeli katalizörlüğünde amonyaklı ortamda formaldehitle etkileştirilmesi başlıca sentez yöntemi olarak verilebilir [3]. Reaksiyon mekanizmasında iki amonyak molekülü aldehit gruplarına katılır, sonra $-NH_2$'lerden birine formaldehit eklenir ve üç mol su ayrılarak imidazol oluşur. Ancak bu yöntemle imidazol sentezinde çok miktarda yan ürün oluştuğu için verim düşüktür.



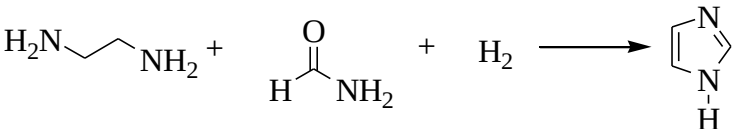
(1.1)

Kloroasetaldehit dietilasetal, amonyak ve formamitin birlikte ısıtılması ile yüksek verimlerde imidazol sentezlenmektedir [2].



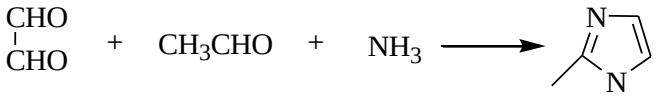
(1.2)

İmidazoller formamit, etilendiamin ve hidrojenden buhar-faz reaksiyonu ile de elde edilebilir.



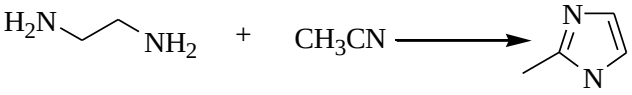
(1.3)

2-sübstitüye imidazoller, glioksalin formaldehit dışındaki aldehitlerle amonyaklı ortamda etkileştirilmesi ile sentezlenir [1].



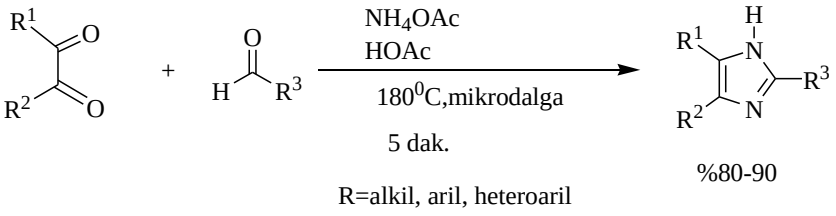
(1.4)

Etilendiaminin alkilsiyanürlerle etkileştirilmesiyle de 2-sübstitüye imidazoller sentezlenebilir [4].



(1.5)

2,4,5-Trisübstitüye imidazoller, 1,2-diketon ve aldehitlerden elde edilebilirler. Tepkime mikrodalga ışımayla gerçekleştirildiğinde yüksek verimlerle alkil, aril ve heteroaril imidazoller sentezlenebilir [5].

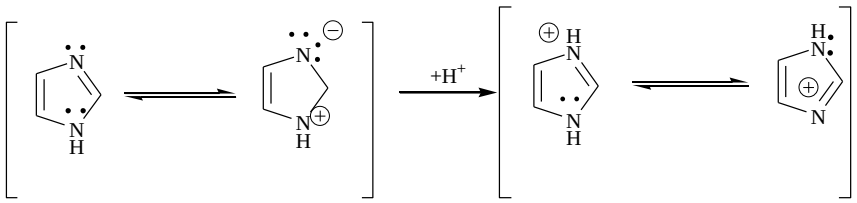


(1.6)

1882 yılında hem Radzisewski hem de Japp ve Roninson tarafından eşzamanlı olarak yapılan iki farklı çalışmada, benzil ve aromatik aldehitler, amonyak varlığında etanol içerisinde etkileştirilmiş ve 2-sübstitüye-4,5-difenil-1H-imidazol türevleri elde edilmiştir [6].

Sircar ve Guha tarafından yürütülen çalışmada furil ve çeşitli aldehitler, amonyaklı ortamda etkileştirilerek 2-sübstitüye-4,5-difuril-1H-imidazol türevleri elde edilmiştir [7].

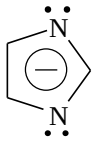
İmidazoller monobazik bileşikler olup kuvvetli asitler ile azometin azotundan (N-3) protonlanır.



(1.7)

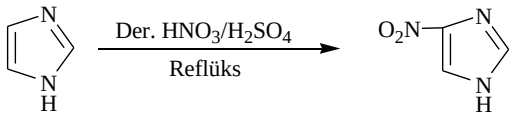
İmidazol İmidazolyum Katyonu

İmidazol zayıf bir baz olup, kuvvetli bazlarla tepkimeye girerek anyonlarını verir.



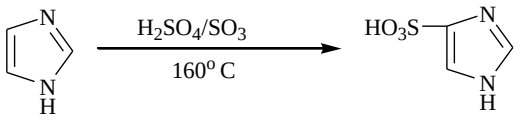
İmidazol anyonunun gösterimi

İmidazoller, halka karbon atomlarından elektrofilik aromatik sübstitüsyon tepkimesi verirler. Bu sübtitüsyon tepkimeleri genellikle C-4'te gözlenir.



(1.8)

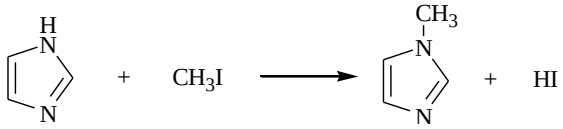
4-Nitroimidazol



(1.9)

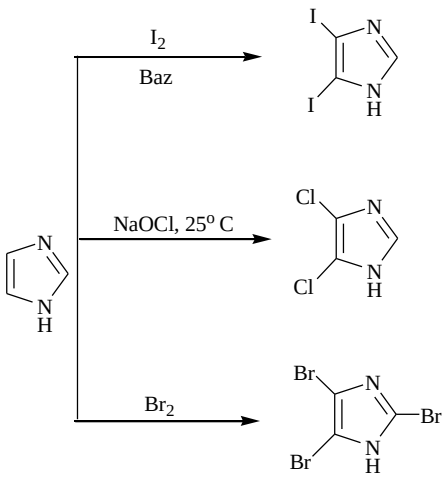
imidazol-4-sülfonikasit

İmidazoller azot atomundan kolaylıkla alkillenebilirler [8].



(1.10)

İmidazoller, nötral veya bazik ortamlarda kolay halojenlenir. 4- ve 5-konumlarına Cl, Br veya I girebilir [4].

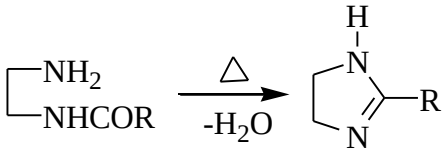


(1.11)

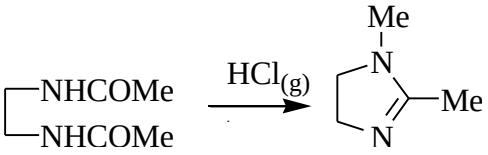
İmidazoller genellikle Na/sıvı NH_3, der. HI/kırmızı P, çinko/asit veya H_2/katalizör gibi indirgenlere dayanıklıdır.

1.1.2 İmidazolinler

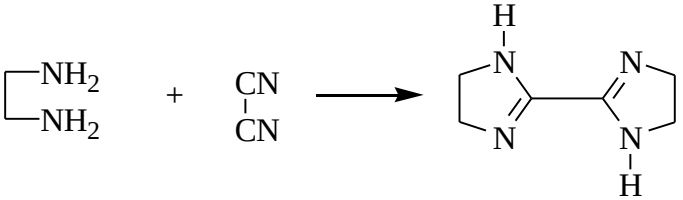
İmidazolinlerin aşağıda verilen tepkimelerde gösterildiği gibi diamin türevlerinden sentezleri için birçok yöntem vardır.



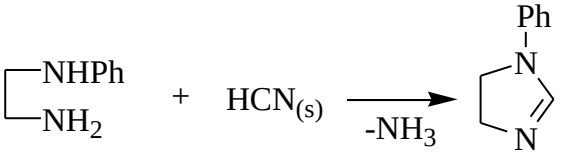
(1.12)



(1.13)

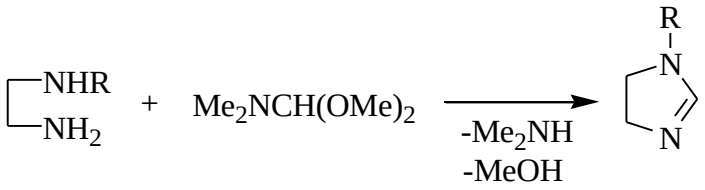


(1.14)



(1.15)

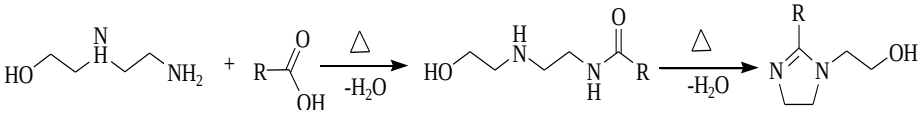
Bu tepkimelerde verim genellikle düşüktür veya çıkış maddeleri ($HCN_{(s)}$, $(CN)_2$ gibi) toksiktir. Oysa son zamanlarda gerçekleştirilen asetal yöntemi 1-sübstitüye imidazollerin sentezinde önemli bir kolaylık sağlamıştır.



(1.16)

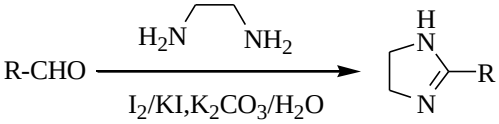
Bu yöntemde monosübstituye etilendiamin *N*,*N*-dimetilformamit dimetil asetalin biraz fazlası ile ısıtılır. Me_2NH ve MeOH kolayca uzaklaştığı için geride saf sayılabilecek ürün kalır. Ürün sıvı ise damıtılarak; katı ise kristallendirilerek saflaştırılır. Bu yöntemle, trietilentetraamin gibi sübstitüye aminler de imidazolinler vermektedir [9].

Son zamanlarda imidazollerin sentezi çözgensiz ortamda mikrodalga ışıma yöntemi kullanılarak hazırlanmaktadır [10].

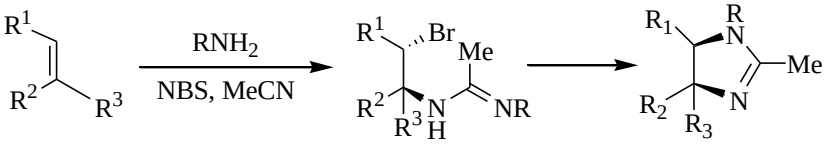


(1.17)

Konwar'ın yapmış olduğu çalışmada bir aldehit ile etilendiaminin sulu ortamdaki reaksiyonundan imidazolin sentezlenmiştir [11].

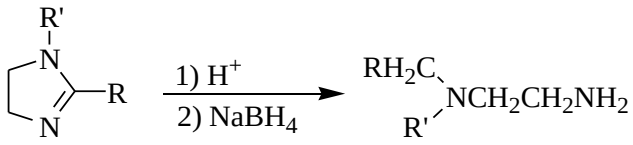


2011 yılında yapılan bir çalışmada çeşitli olefinler kullanılarak imidazolinler sentezlenmiştir [12].



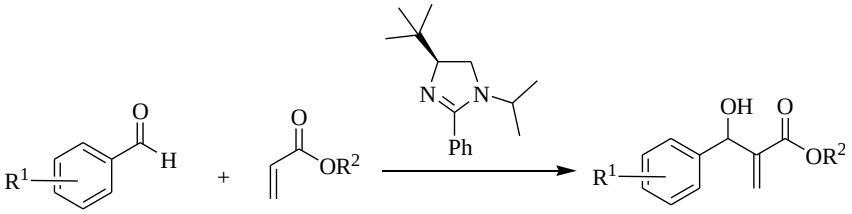
(1.18)

İmidazolinler halka açılma reaksiyonu verirler [13].



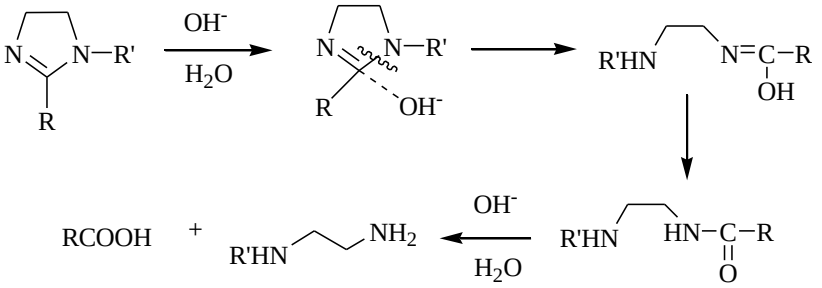
(1.19)

Kiral imidazolinler aromatik aldehitler akrilatlar arasındaki asimetrik reaksiyonda kullanılır [14].



(1.20)

Sübstitüye imidazolinler hidroliz olarak diamin ve asite dönüşürler[15].

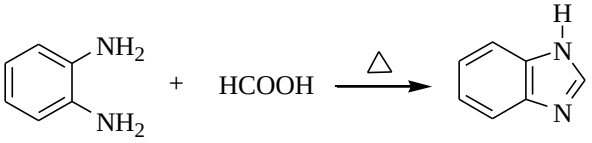


(1.21)

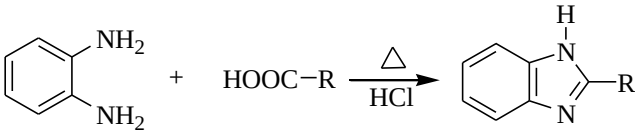
Lityo-imidazolinler karbonil bileşikleri ile kondenzasyona girerek alkenilimidazolinleri verirler [16].

1.1.3 Benzimidazoller

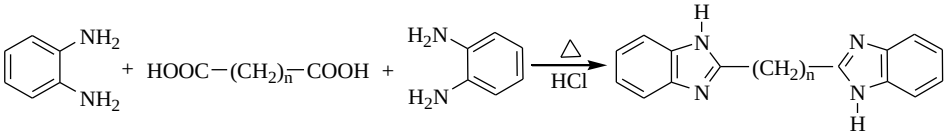
Mono veya dikarboksilik asitler ile o-arilendiaminlerin reaksiyonu benzimidazoller ve bisbenzimidazollerin sentez yöntemi için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [17].



(1.22)

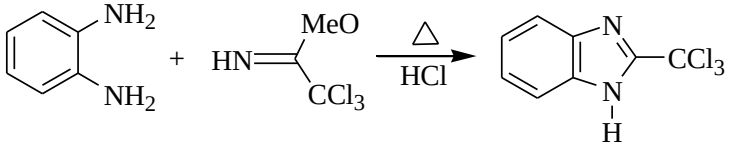


(1.23)



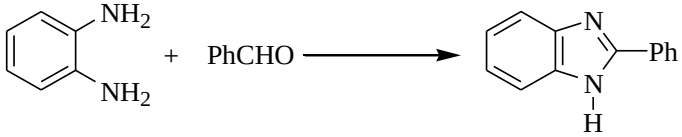
(1.24)

İmino eterler (İmidatlar) ile o-arilendiaminlerin reaksiyonundan da benzimidazoller sentezlenebilir.



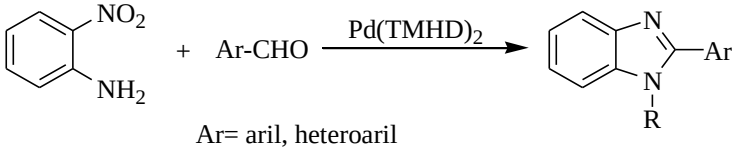
(1.25)

Aldehitler ile o-arilendiaminlerin reaksiyonu 2-sübstitüye benzimidazoller için başka bir sentez yöntemidir.



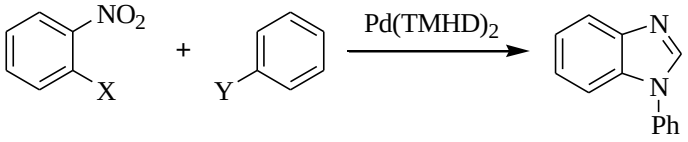
(1.26)

DRA-hidrojenasyon-siklizasyon yoluyla sübstitüye benzimidazoller sentezlenir [18].



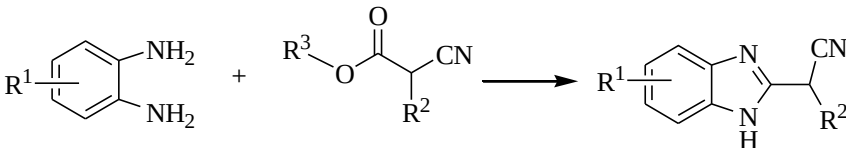
(1.27)

Benzimidazoller, N-arilasyon-hidrojenasyon-siklizasyon yoluyla da elde edilir [18].



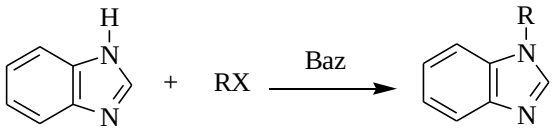
(1.28)

1*H*-Benzimidazol-2-asetonitriller o-fenilendiamin ve siyanoasetatın yüksek sıcaklıkta reaksiyonundan elde edilir [19].



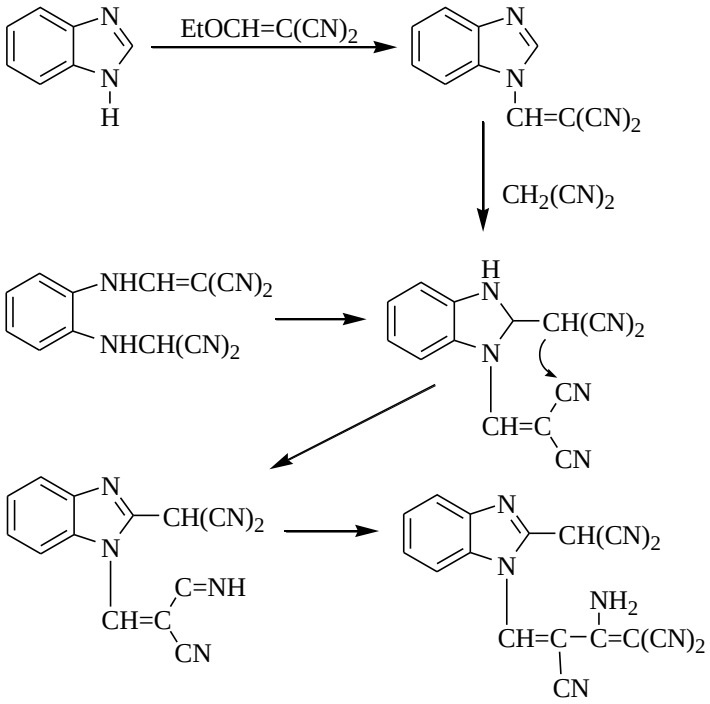
(1.29)

N-sübstitüye benzimidazoller, benzimidazolün bazik ortamda alkil halojenürlerle etkileştirilmesiyle elde edilir [20].



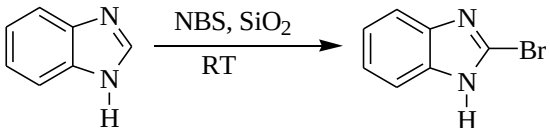
(1.30)

Benzimidazoller, hidrojen bağlı olan azota çeşitli gruplar bağlanarak türevlerine dönüştürülebilir [21].



(1.31)

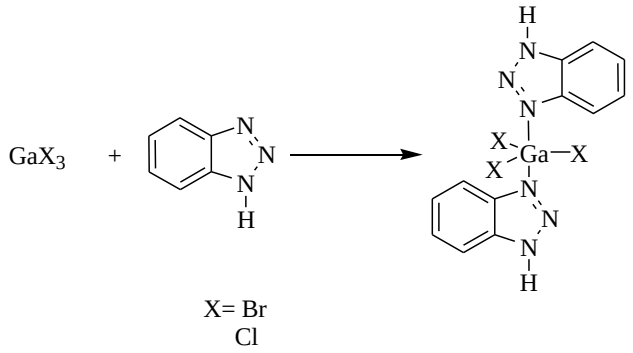
Benzimidazoller NBS ile 2 pozisyonundan bromlanabilir [22].



(1.32)

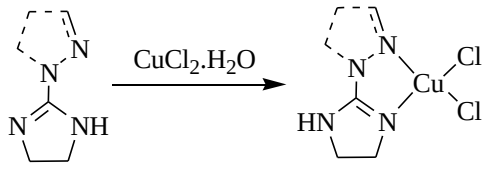
1.2 Çeşitli Azol Kompleksleri

Zafiropoulos ve bir grup arkadaşı Galyum öncülü ile benztriazolü etkileştirerek $[GaX_3(btaH)_2]$ bileşiğini sentezlemişlerdir [23].

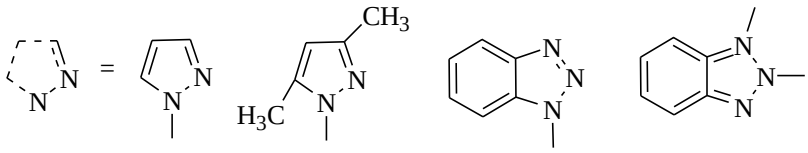


(1.33)

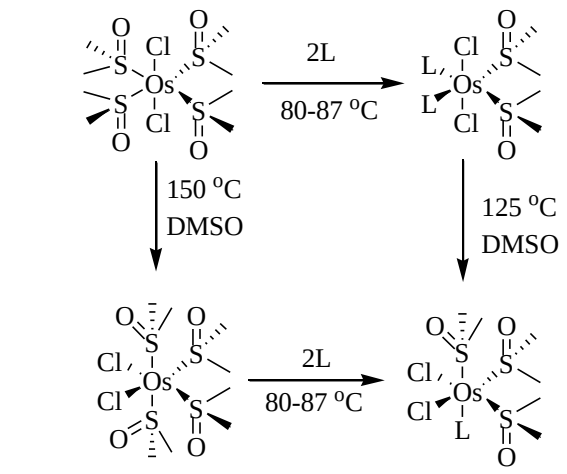
2007 yılında yapılan bir çalışmda çeşitli azol bileşiklerinin bakır kompleksleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerin sitotoksik ve süperoksit dismutas aktiviteleri incelenmiştir [24].



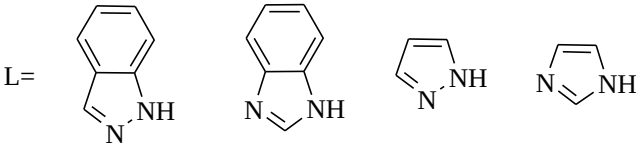
(1.34)



Arion ve arkadaşları çeşitli azol kompleksleri sentezlemişler ve bu bileşiklerin bazı hidratasyon tepkimelerinde seçici katalitik özellik gösterdiklerini bulmuşlardır [25].

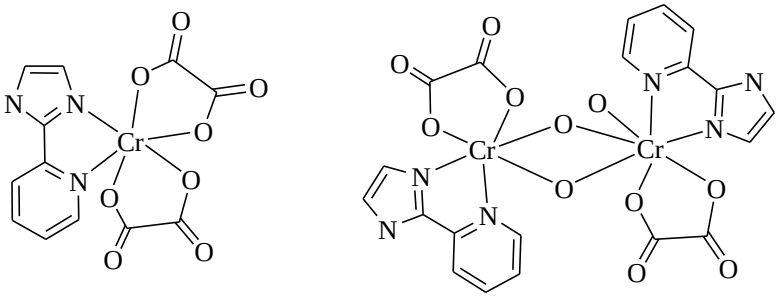


(1.35)

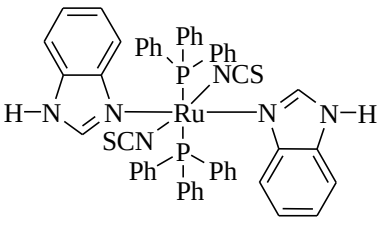


indazol benzimidazol pirazol imidazol

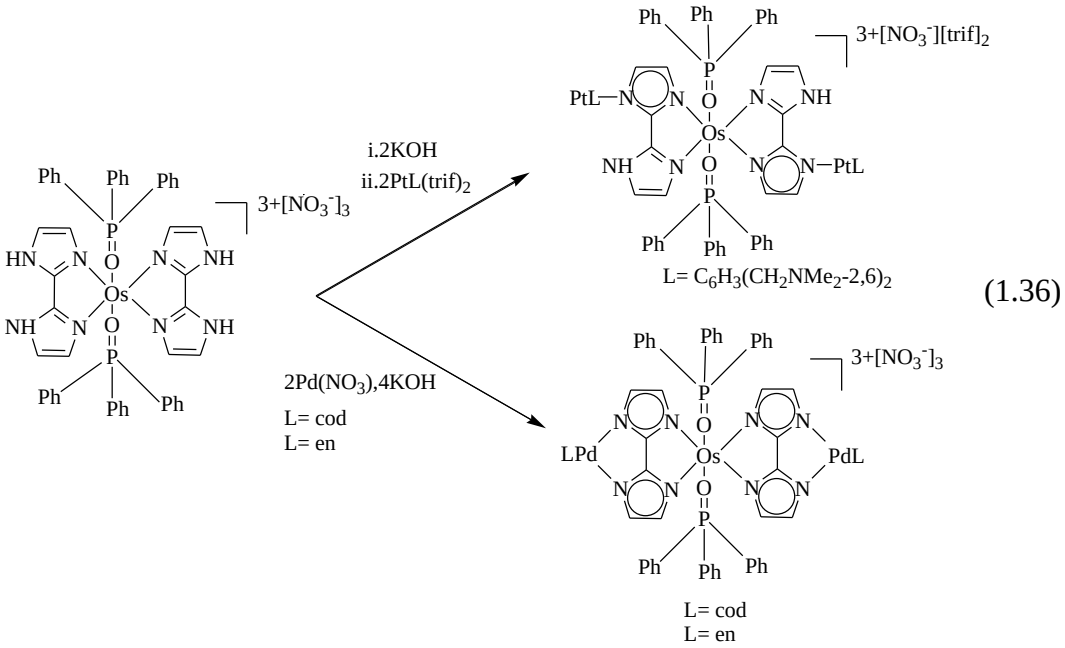
2011 yılında yapılan çalışmada tek ve çift çekirdekli iki kompleks sentezlenerek manyetik özellikleri incelenmiştir [26].



Malecki, benzimidazolün Ru(II) kompleksini sentezlemiş ve kristal yapısını açıklamıştır [27].

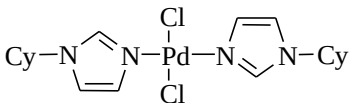


2,2’-Biimidazol Pt, Os ve Pd’la etkileştirilerek üç çekirdekli Pt’’-Os’’-Pt’’ ve Pd’’-Os’’-Pd’’ kompleksleri sentezlenmiştir [28]

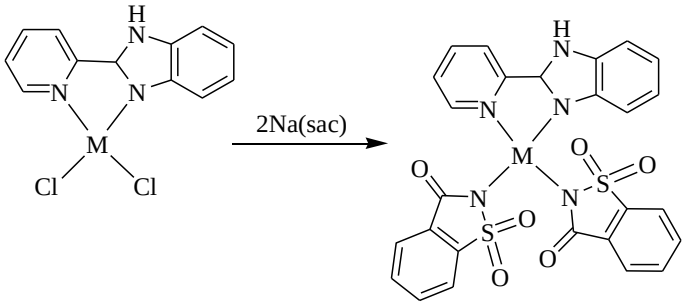


(1.36)

Ag_2O kullanılarak $[Ag(NCyIm)_2]^+$ öncüleri hazırlanmış ve transmetalasyon ile *trans*-$[PdCl_2(NCyIm)_2]$ kompleksi hazırlanmıştır [29].



2011 yılında yapılan çalışmada 2-(2-piridil)benzimidazol çekirdeği içeren palladyum(II) ve platin(II) sakkarinat kompleksleri sentezlenmiş ve teoriksel olarak karakterizasyonu yapılmıştır [30].

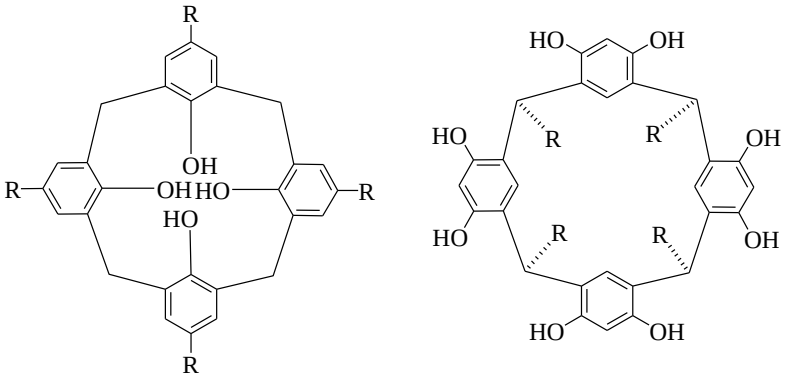


(1.37)

M= Pd, Pt

1.3 Resorsinarenler

Resorsinarenler (Şekil 1.1b), resorsinol(1,3-dihidroksibenzen) ile aldehitlerin (alifatik veya aromatik) kondenzasyonundan elde edilen makrosiklik bileşiklerdir. İlk defa, 1872 yılında Adolf Baeyer, asidik ortamda aldehitler ile fenol tipi boyaların kondenzasyonundan resorsinarenleri sentezlemiş [31] ancak yapısını karakterize edememiştir. Daha sonra 1883 yılında, Michael A., eş molar miktarda alınan benzaldehit ve resorsinolün tepkimesi sonucu, eş molar miktarda su çıkışıyla birlikte resorsinarenlerin elde edildiğini ve elmentel bileşiminin $(C_{13}H_{10}O_2)_n$ olduğunu bulmuştur [32]. Resorsinarenlerin siklik tetramerik yapısı 1940 yılında Niederl ve Vogel tarafından önerilmiştir [33]. Bu çalışmaya göre, bir dizi alifatik aldehit ile resorsinolün kondenzasyon tepkimesi incelenmiş ve doğru ürünün yani resorsinarenin elde edilmesi için resorsinol: aldehit oranının 4:4 olması gerektiği bulunmuştur. Niedel ve Vogel'in önerdiği yapı 1968 yılında Ertdman ve arkadaşları tarafından X-ışını kırınımı metoduyla doğrulanmıştır [34,35]. Bu bileşikler genellikle 'resorsinarenler', 'kaliks-n-resorsinarenler' ve 'resorkarenler' olarak farklı şekillerde adlandırılmakla birlikte her zaman tetramer değillerdir. Bu tez kapsamında özel olarak belirtilmedikçe, tetramerik yapılar için 'resorsinaren' kavramı kullanılacaktır.



Kaliksaren Resorsinaren

R= alifatik

aromatik

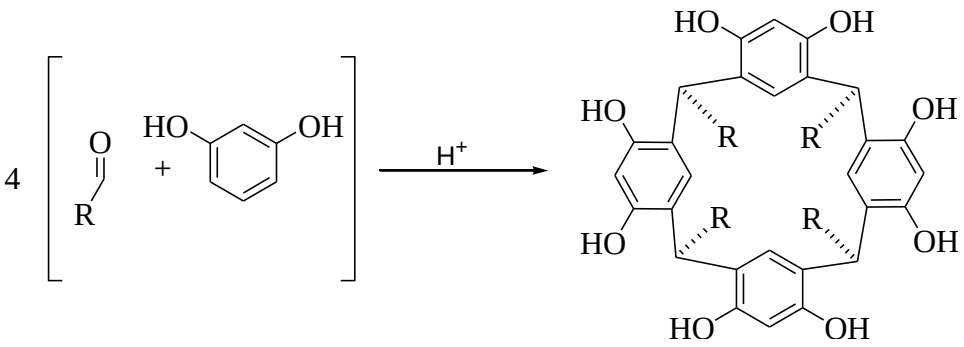
a **b**

Şekil 1.1 Resorsinarenlerin Genel Yapısı

Resorsinarenler bazı açılardan kaliksarenlere benzemesine rağmen bazı temel farklılıklara sahiptir. Kaliksarenler formaldehitten elde edilme eğiliminde olmalarına karşın, resorsinarenlerin sentezi için farklı aldehitler kullanılmaktadır. Farklı aldehitlerin kullanılması, sübstitüentlerin dönmesini sınırlandığı için, resorsinarenlerin stereokimyası bir derece daha karışık hale gelmektedir. Bir kaliksarende koninin oluşumunda, hidroksil grupları, kaliksin dar aşağı uçlarına bağlı ve siklik hidrojen bağlarında rol alırken (Şekil 1.1a), resorsinarenlerde hidroksil grupları yukarı uçlara bağlıdır.

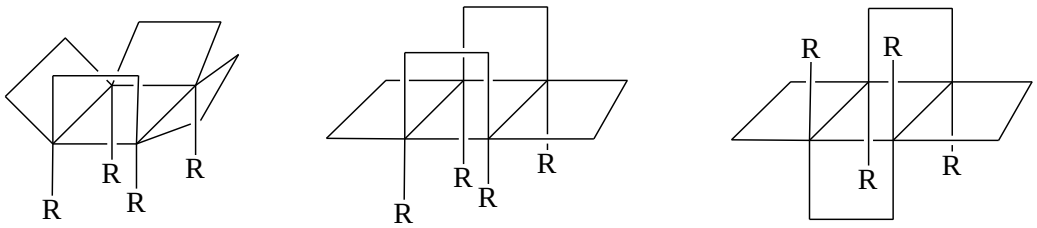
1.4 Resorsinarenlerin Sentezi ve Yapısı

Resorsinarenlerin sentezi için genel metot alkolik ve asidik bir ortamda resorsinol ile formaldehit dışında bir aldehitin (aromatik veya alifatik) kondenzasyonuna dayanmaktadır (Şema 1.1). Genellikle hidroklorik asit varlığında, etil alkol içinde reaktiflerin ısıtılması ile birlikte bazen optimum ürün elde etmek için, kullanılan aldehite bağlı olarak farklı reaksiyon koşullarıda kullanıllarak siklik ürün elde edilmektedir. Bazı durumlarda ise kristallendirmeyi kolaylaştırmak için ortama su eklenmektedir [36].

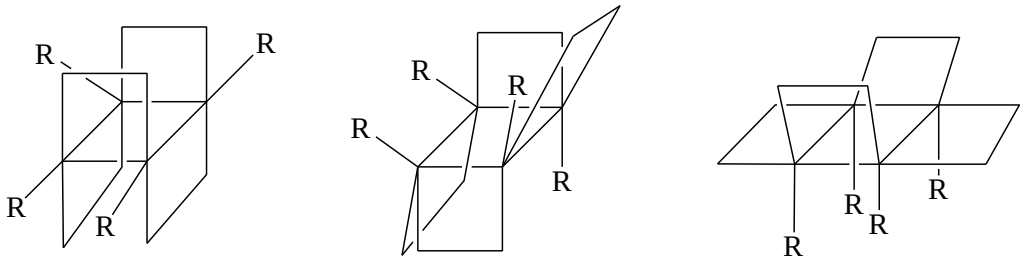


Şema 1.1 Resorsinarenlerin Genel Sentezi

Resorsinarenlerin sentezi üzerine yapılan çalışmaların çoğu farklı asidik koşullar alltında, asetaldehit [36] ve benzaldehiti [37] içeren çok sayıda aldehit ile resorsinolü etkileştiren Hogberg tarafından yapılmıştır. Resorsinarenler için, *taç* (veya *koni) (C_{4v}) kayık (C_{2v}), sandalye (C_{2h}), 1,3-alternatif (D_{2d}) (*veya *eyer, sele)* ve *1,2-alternatif (C_s)(*veya *prizma)* olmak üzere 5 ana konformasyon bulunmaktadır (Şekil 1.2a). Ayrıca köprü konumundaki sübstitüentlerin konumuna göre *cis* veya *trans* konformasyonlar da bulunmaktadır (Şekil 1.2b). Buradan basit bir resorsinaren için, çok sayıda izomerin mümkün olabileceği sonucu çıkarılabilir.

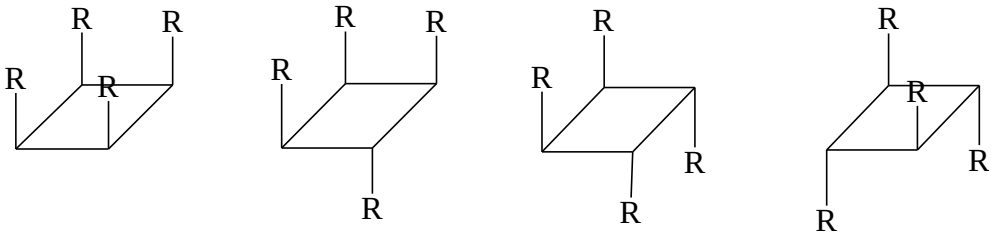


koni kayık sandalye



1,3-alternatif 1,2-alternatif Basık koni

a



ccc cct ctt tct

b

Şekil 1.2 Resorsinarenlerin Konformasyonları

Resorsinarenlerin esterleşme ve sentezi için Hogberg tarfından bulunan metotlar kullanılarak, farklı reaksiyon koşulları ve süresi ile değişik bağıl verimlerde iki farklı konformerin izole edilmesinin mümkün olabileceği bulunmuştur. Bu çalışmalar, önemli olan şeyin reaksiyon dengesi olduğunu göstermiştir. Oysa bir ürün kinetiksel olarak tercih edilmektedir ve kısa bir reaksiyon süresinden sonra büyük bileşen oluşmaktadır. Daha uzun reaksiyon süresi ise termodinamiksel olarak daha

kararlı olan ikinci izomerin oluşumuna neden olmaktadır. Resorsinarenlerin esterlerinin kütle spektrometresi tetramerik yapıyı ispatlamıştır ve NMR'dan birinci ürünün sandalye, ikinci ürünün kayık konformerinde olduğu görülmüştür. Ayrıca p-bromobenzaldehit ile resorsinol arasındaki reaksiyon sonucu oluşan ürünün X-ışını kırınımı çalışmaları da tetramerik yapıyı doğrulamıştır [38].

1980'lerin sonlarında Cram ve arkadaşları resorsinarenlerin sentezinde, resorsinol ve aldehit üzerindeki fonksiyonel grupların etkisini incelemek üzere bir çalışma yaptılar. Bu çalışmada görüldüki, basit alifatik aldehitler sadece *taç* konformer vermekte iken *para*-sübstitüye benzaldehitler sübstitüente bağlı olarak genellikle *taç* ve *kayık* konformerlerinin karşımını vermektedir. Ayrıca resorsinolün üzerindeki deaktive edici grupların (NO_2, Br gibi) kullanılması siklik ürün oluşumunu engellemektedir. Aynı durum çok hacimli aldehitler veya reaksiyon merkezine çok yakın fonksiyonel gruplar içeren alifatik aldehitler kullanıldığında da görülmüştür [39,40]. Formaldehitle reaksiyon lineer polimerleri oluşturduğu için bu çalışmaların dışında tutulmaktadır. Bunun nedeni muhtemelen formaldehitin yüksek reaktivitesidir.

Pirogallol ve 2-metilresorsinol gibi 2-pozisyonu engelli resorsinoller formaldehit ile siklik bileşik oluşturabilirler [41]. Timmerman ve arkadaşları tarafından, glikoz veya $ClCH_2CHO$ gibi aldehite çok yakın aktif gruplar içeren aldehitler veya aşırı derecede steriksel engelli aldehitler dışında kullanılan bir dizi aldehit kulanılmıştır [42].

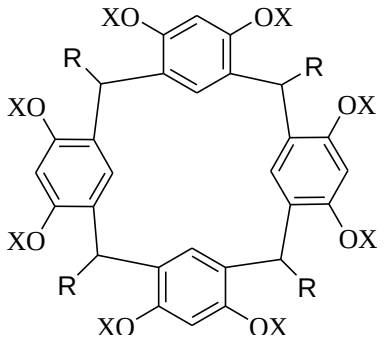
Alkillenmiş resorsinarenler gibi bazı ürünlerin sentezi standart metotla gerçekleştirilemediği için son yıllarda alternatif metotlar geliştirilmiştir [40]. Bu yeni metotların çoğunda kondenzasyonu gerçekleştirmek için Lewis asitleri kullanılmaktadır.

Resorsinarenler, aldehit, resorsinol ve toluen sülfonik asitin katalitik miktarının karıştırılması, sonra öğütülmesi ile birkaç dakika içinde çözücüsüz ortamda yüksek verimlerle saf olarak sentezlenmektedir [43].

Asidik koşullar altında trioksan ile 2-metil, propil ve hekzil resorsinol kondenzasyonu siklik hekzamerler ve tetramerlerin karışımını vermektedir ve NMR çalışmaları, makrosiklik halkanın çözeltide oldukça flexible olduğunu göstermiştir [44].

Bir Lewis asidi olan skandiyum triflorometil sülfonat katalizörlüğünde, 2,4-alliloksibenzil alkolün kondenzasyonu siklik bir tetramer vermektedir [45]. (Şekil 1.3a). Bu yapıdan allil grupları uzaklaştırıldığında konformasyonel olarak oldukça flexible olan ana resorsinaren elde edilmektedir (Şekil 1.3b).

Resorsinarenlerin sentezi için Lewis asit katalizli diğer bir yöntem, BF_3/dietileter ile 2,4-dimetoksi sinnamatların, örneğin 4-dimetoksi sinnamik asit metil ester, kondenzasyonudur. Oluşan ürün, kayık ve elmas konformerlerinin karışımı olarak elde edilen kaliks-4-resorsinaren oktametil eterdir (Şekil 1.3c). Burada değişik esterler kulllanılabilir ve ana resorsinareni elde etmek için, BBr_3 ile metil grupları uzaklaştırılabilir.



(a) R= Y= H, X=$CH_2CH=CH_2$

(b) R= X= H

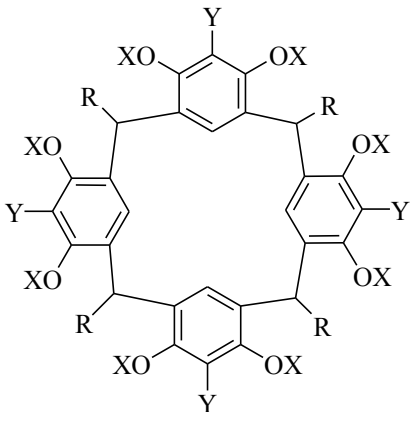
(c) R= CH_2COOCH_3, X= CH_3

Şekil 1.3 Bazı Resorsinarenlerin Yapıları

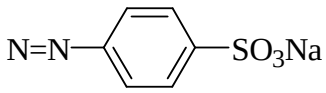
N-bromosüksinimid ile bromlama yapıldığında tetrabromo bileşikleri elde edilmektedir (Şekil 1.4a). Benzer şekilde suda çözünen bir resosinaren, diazo eşleşme tepkimesiyle sentezlenebilmektedir (Şekil 1.4b). Bu bileşik sudaki koronen gibi, büyük aromatik molekülleri çözme yeteneğine sahiptir.

Mannich reaksiyonlarının bir türü de, suda çözünen resorsinarenlerin sentezi için kullanılmaktadır. Burada sodyum sülfit ile formaldehitin reaksiyonu örnek olarak verilebilir (Şekil 1.4c). Dietilamin ile formaldehitin reaksiyonu gibi ikincil

aminin kullanıldığı reaksiyonlarda, aminler de resorsinarenlerin sentezi için fayda sağlamaktadır (Şekil 1.4d) [46].



(a) R= CH_3, X = H, Y= Br

(b) R= CH_3, X=H, Y= 

(c) R= CH_3, X= H, Y= SO_3Na

(d) R= CH_3, X= H, Y= $CH_2N(CH_2CH_3)_2$

Şekil 1.4 Sübstitüye Resorsinarenlere Örnekler

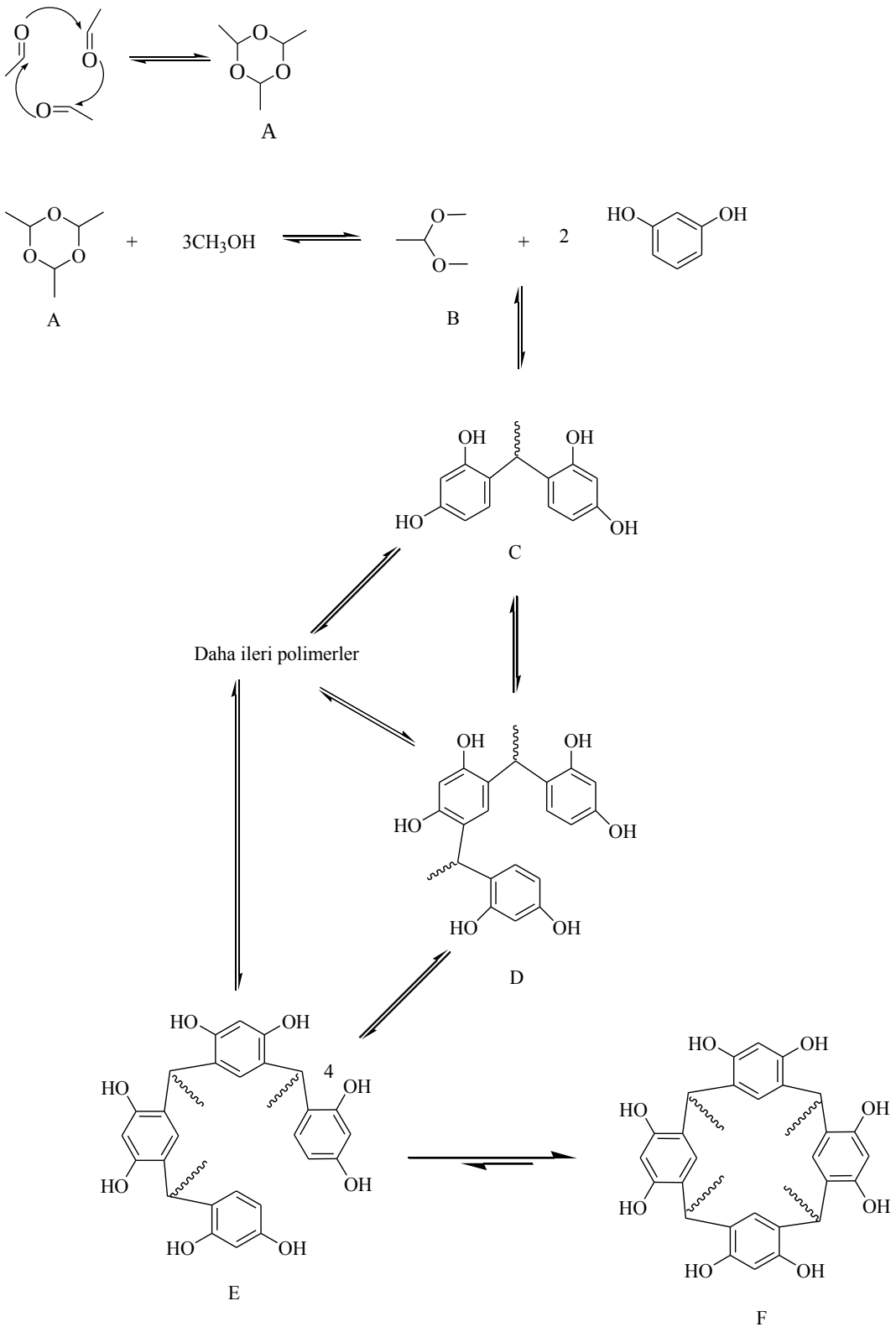
Resorsinarenlerin alt ucuna bağlanan gruplar çözünürlüğü etkilemektedir. Suda çözünen kavitantlar sentezlemek için, resorsinarenin alt ucuna kısa zincirli alken veya suda çözünen grup bağlanmalıdır. Asetaldehitlerin kondenzasyonundan oluşan resorsinarenler suda çözünürler [47]. Iki veya daha fazla karbonlu alkil zincirli resorsinarenler polar çözücülerde daha az çözünürdürler ve üst uçlara polar bir grubun eklenmesi çözünürlüğü arttırabilir. Alt ucuna alkil grubu bağlı resorsinarenler tipiktirler. Bu konformasyonel hareketli hidrokarbon zincirleri, polar olmayan organik çözücülerdeki çözünürlüğü arttırır [48]. Hidroksil veya fosfatlar gibi polar gruplar da alt uca bağlanmaktadır [49]. Resorsinarenleri daha çözülebilir yapmasına ek olarak, bu polar gruplar, metale koordinasyonda yardımcı olmaktadır.

1.5 Resorsinarenlerin Kondenzasyon Mekanizması

1991'de, Weinelt ve Schneider, homojen koşullar altında resorsinarenlerin asit-katalizli oluşumu için bir mekanizma önermişlerdir [50] (Şema 1.2). Bu çalışma için, metanol/HCl çözeltisi içinde etanal ve resorsinolün kondenzasyon tepkimesini seçmişlerdir. Yüksek alanlı ^{1}H NMR spektroskopisini kullanarak oligomer ve halka ürünlerin oluşumunu takip etmişler ve bunları kantitatif olarak belirlemişlerdir. Reaksiyona göre, elektrofil aldehitten değil hızlı bir şekilde oluşan dimetilasetal B'den kaynaklanmaktadır.

Buradan, 4 resorsinol biriminden daha fazla birime sahip olan büyük polimerler veya oligomerik ara ürünler C-E'den, resorsinol birimlerine ardışık B'nin katılmasıyla tetramerik F'nin oluşumunun meydana geldiği anlaşılmıştır. Bu daha büyük polimerler, ara ürün reaksiyon süresinde % 45 konsantrasyonda bulunmakta fakat kondenzasyonun tersinir olması nedeniyle reaksiyonun sonuna doğru büyük oranda kaybolmaktadır. Dimer C ve trimer D reaksiyondan izole edilebilmekte, ancak tetramer F, tetramerin siklikleri hızlı bir şekilde resorsinaren halkalarına dönüştüğünden izole edilememiştir. Bu hızlı halkalaşma, tetramerin benimsediği konformasyon ile açıklanabilir. Tetramer, farklı fenolik gruplardan oluşabilen hidrojen bağlarının miktarını maksimuma çıkarmak için kendi kendine kıvrılır. Bu, tetramerin iki ucunun bir diğerine yaklaşmasını sağlar ve hızlı bir şekilde B ile halkalı yapı oluşur.

Kinetik çalışmalar, zincir büyümesi ve depolimerizasyonun oldukça hızlı meydana geldiğini göstermiştir ve siklizasyonun halka açılma reaksiyoundan daha hızlı meydana geldiği bulunmuştur. Homojen koşullarda resorsinaren tertramerleri, reaksiyon ortamında çözünür değildir, dengeyi sağa doğru kaydırır ve yüksek verimlerde ürün eldesi ile sonuçlanır [51].



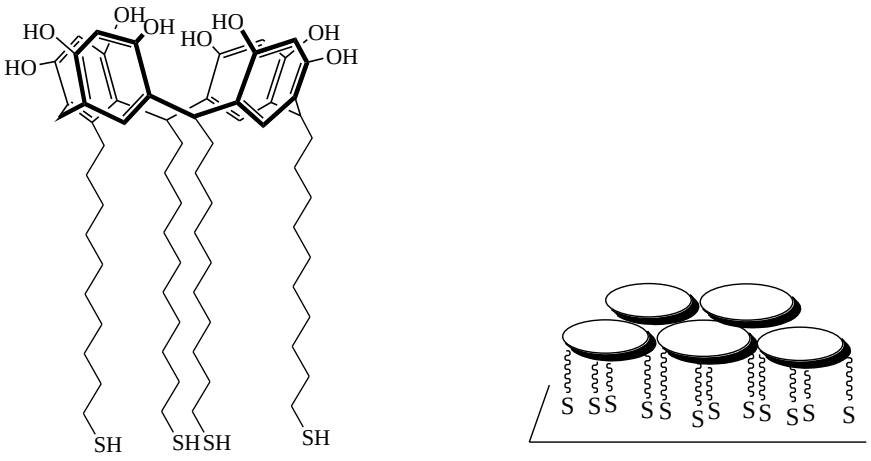
Şema 1.2 Resorsinarenlerin Kondenzasyonu için Weinelt ve Schneider Tarafından Önerilen Mekanizma

1.6 Resorsinarenlerin Koordinasyon Kimyası

Resorsinarenler, sahip oldukları 3 bileşen sayesinde koordinasyon kimyasında ligant olarak kullanılmaktadır. Bunlar alt uçları, fenolik grupların işlevselliği ve aromatik halkadaki *orto* pozisyonu'dur. Bu üç bileşen ile ilgili farklı örnekler verilmiştir.

1.6.1 Alt Uç

1994 yılında, sentezlenen alt ucuna uzun kollu tiyoalkil grubu bağlı olan resorsinarenler sensör olarak iyi potansiyel göstermekte ve altının yüzeyinde kararlı tek tabakalı bir katman oluşturmaktadır. Örneğin, şekil 1.5a'da verilen bileşiğin altın yüzeyinde oluşturduğu tabakanın, seyreltik çözeltiden polar bileşiklerin (C vitamini gibi) absorpsiyonunu belirgin bir şekilde arttırdığı görülmüştür [52].

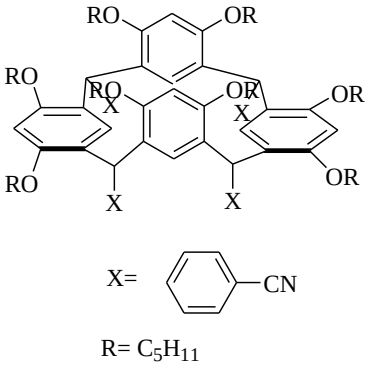


(a) **(b)**

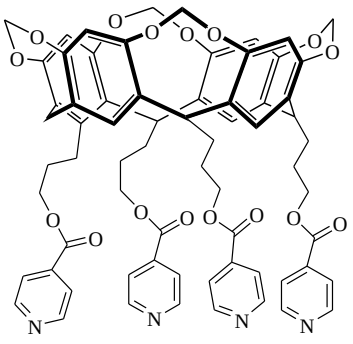
Şekil 1.5 a) Uzun Tiyoalkil Kollu Resorsinarenler ve **b)** Altın Yüzeyinde Tek Tabakanın Oluşumu

Dalcanale ve arkadaşları alt uça farklı azot donörlerinin bağlı olduğu dört yeni fonksiyonel resorsinaren ligantı sentezlemiş ve bu ligantların geçiş metal iyonlarına karşı kompleksleşme davranışlarını incelemişlerdir. Farklı metal öncüleri

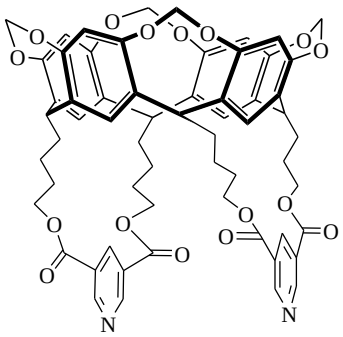
ile bu ligantların bileşik oluşturması, metal merkezinden etkilenen koordinasyon geometrisinden bağımsız olarak moleküllerarası komplekslerin oluşumu eğlimindedir. Çalışma sonucunda, dörtten ikiye doğru alt uçtaki ligantların sayısının azaltılması ile dimerik türlerin elde edildiği bulunmuştur. Bu fonksiyonel gruplar, farklı karbon zinciri uzunluklarına sahip olan siyano **(a)** ve piridil gruplarını **(b-d)** içermektedir (Şekil 1.6).



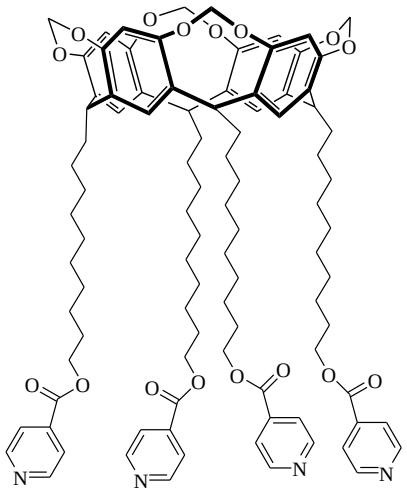
a



b



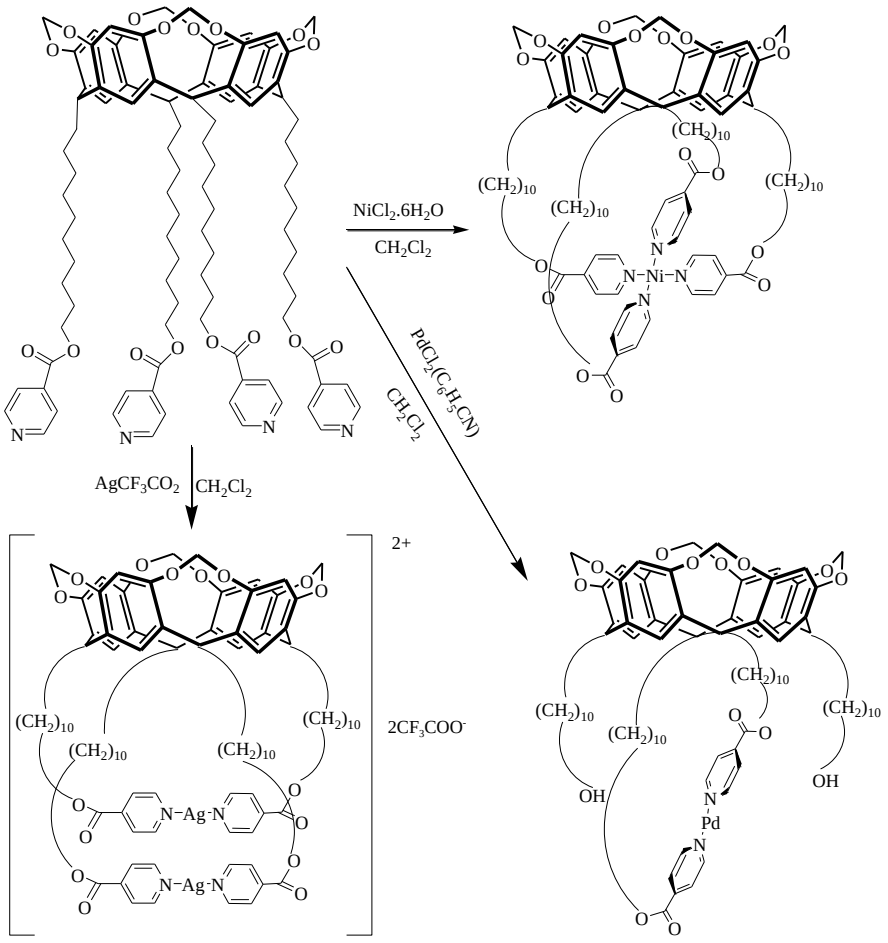
c



d

Şekil 1. 6 Dalcanale'nin Sentezlediği Dört Yeni Ligant

Örneğin bu ligantlardan **d** ile Ni(II), Pd(II) ve Ag(I) metal öncüleri etkileştirilmiş ve sırasıyla oktahedral, kare düzlem ve doğrusal iki çekirdekli yapılar oluşmuştur (Şema 1.3). Daha kısa ve esnek olmayan ligant **b** ile metal öncülerinin oluşturduğu *cis* koordinasyonunundaki bileşikler için hedeflenen dimerler elde edilememiştir. Bunlar sadece Pd(II) ve Pt(II) metalleri ile moleküler arası iki çekirdekli ürünler vermektedirler [53].



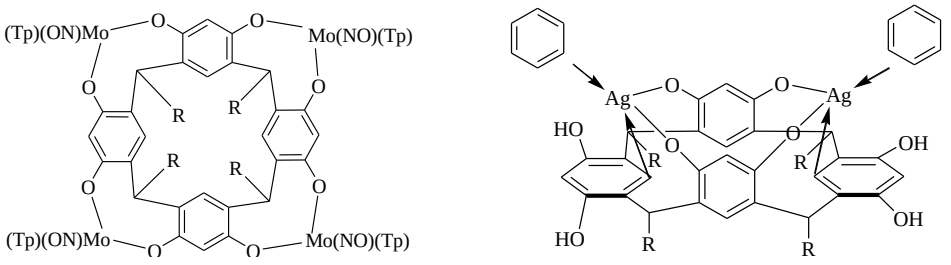
Şema 1.3 Farklı Metal Öncüleri ile Ligant **d**'nin Oluşturduğu Farklı Koordinasyon Şekilleri

1.6.2 Fenolik Gruplar

Resorsinarenlerin alt ucuna koordinasyon gibi, fenol grupları için de çok çeşitli koordinasyon yöntemleri bulunmaktadır. En yaygın olan 2 tanesi, fenol

gruplarına direkt koordinasyon ile veya fenol grubuna başka bir işlevsellik ekleyerek ki bu fenol üzerine koordinasyon ile olabilir. Koordinasyon için en ilginç metotlardan biri fenol gruplarının kendi kendilerini metalasyonu sayesinde meydana gelmektedir. 1998'de yapılan bir çalışmada, bir molibden öncüsü $[Mo(NO)(Tp)I_2]$ ile tetrahekzilresorsinarenin reaksiyonundan mono-, di-, tri- ve tetranükleer metalosikliklerin izolasyonu, kolon kromatografisi kullanılarak başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir [54]. Elde edilen metalosiklikler redoks aktif $[Mo(NO)]^{3+}$ gruplarını içerir ve elektrokimyasal çalışmalar indirgeme özelliğinin, var olan merkezlerin sayısına ve geometrik düzenlemesine bağlı olduğunu göstermiştir (Şekil 1.7a).

Bir başka çalışmada yeni Ag(I) kompleksleri sentezlemek için resorsinarenler kullanılmıştır [55]. Resorsinarenin bir aromatik halka elektron çifti vasıtasıyla metal ile π etkileşimi içinde olduğu ve fenolün hidroksil grupları ile koordinasyonun oluşturulduğu bulunmuştur (Şekil 1.7b).



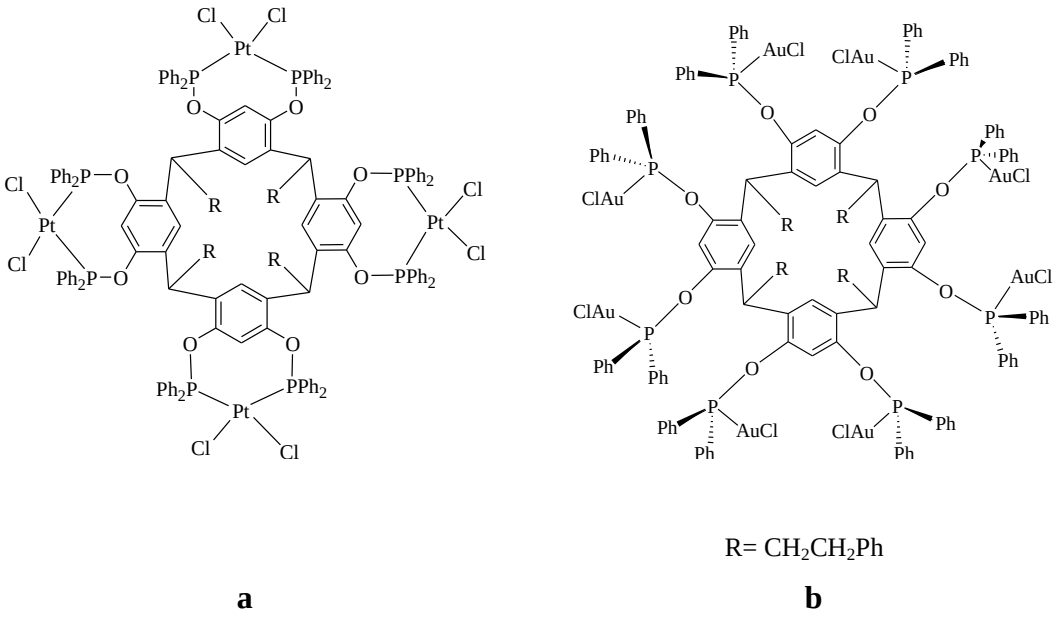
R= C_6H_{13} R= CH_3

a **b**

Şekil 1.7 Metal Merkezine Yönlenen Resosinarenlerin Fenol Gruplarından Dolayı Oluşan Koordinasyon Bileşikleri

Metal koordinasyonunu arttırmak için başka bir metot, genellikle fosfor yada azot içeren uygun fonksiyonel grupların fenol gruplarına bağlanması ile olmaktadır. Bunu en iyi gösteren örneklerden biri 1994 yılında yapılan bir çalışmadır. Çalışmaya göre platin(II) öncüsü ile sekiz fosfit gruplu resorsinaren ligantının reaksiyonundan dört metal merkezli tetrabidentat bir ligant oluşmuştur. Fosfor atomları için *cis* ve *trans* koordinasyonundan dolayı, bu bileşik için dört farklı yapı oluşabiliceği

düşünülmüş ancak ^{31}P NMR çalışmalarından yapının Şekil 1.8a'da gösterildiği gibi olduğu bulunmuştur. Aynı ligantın altın ile elde edilen bileşiğinin sekiz çekirdekli olduğu da görülmüştür (Şekil 1.8b) [56].



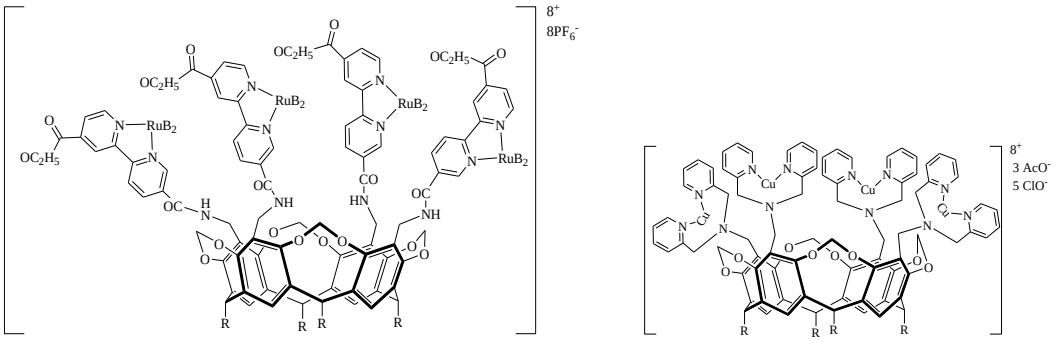
Şekil 1.8 Fenol Gruplarının İşlevselliğine Göre Koordinasyon Bileşikleri

1.6.3 *Orto* Pozisyonu

Supramoleküler kimyada, moleküler kavitelerin ve molekül konteynerlerin sentezi eşsiz kapsülasyon özellkliklerinden dolayı yaygın bir şekilde çalışılmaktadır [57-61].

Bir kavitedeki *orto* pozisyonunu kullanarak çok çekirdekli kompleksler elde edilebilir. Resorsinarenler yapısal olarak rijit olduklarından metal merkezlerini birbirine yaklaştırdığı için bu tür bileşiklerin eldesi için kulanılır. Bu şekilde elde edilen bileşikler ise kase biçimine geldikleri için molekül tanıma yeteneği kazanmakta ve katalitik uygulamalar için elverişli bileşikler haline gelmektedir. Beer yaptığı bir çalışmada, bipiridil türevli ligantları kulanarak resorsinarenin Ru(II) kompleksini elde etmiştir (Şekil 1.9a) ve bu kompleksin anyon reseptörü özelliği gösterdiğini bulmuştur [62]. 2000 yılında yapılan bir çalışmada resorsinarene dört

tane bis(bipiridilmetilamin) gruları bağlanmış ve Cu(I) tuzuyla dört çekirdekli kompleksi elde edilmiştir [63]. Bu bileşikte her bir Cu(II) merkezi, farklı hidrojen bağları, asetat iyonunun metale farklı koordinasyonu ve bis(bipiridilmetilamin) grubunun halka etrafında değişik konformasyonundan dolayı yapısal olarak farklıdır (Şekil 1.9b).



a **b**

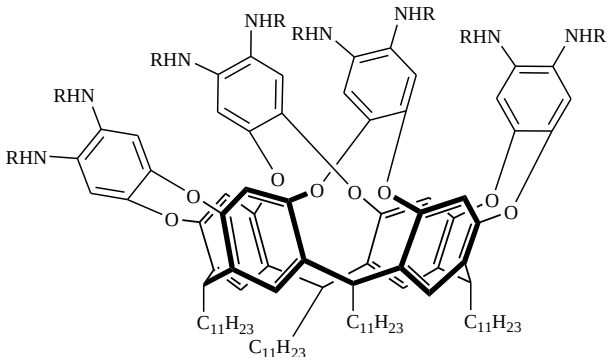
R= C_5H_{11}, B_2= $bipy_2$

Şekil 1.9 Çok Çekirdekli Resorsinaren Kompleksleri

1.7 Resorsinarenlerin Katalitik Kullanımı

Resorsinarenlerin katalitik reaksiyonlarda kullanımı, kaliks[4]arenlerin kullanımı kadar çok çalışılmamıştır. Resorsinarenlerin katalizör olarak kullanımı konusunda iki ayrı fikir bulunmaktadır. Birinci fikir, resorsinareni temel alarak katalizi kolaylaştırmak için uygun bir şekilde fonksiyonel grubun resorsinaren üzerine yerleştirilmesini savunur. İkinci fikir doğadan özellikle enzimlerden ilham alır. Resorsinarenelerin konkav yapısı *moleküler tanıma* yı sağlar ve bu konkav yapı, küçük moleküllerin yerleşme istasyonu olarak kullanılır. Resorsinarenin kase biçimindeki yapısı içindeki bağlanma kolaylığı, fonksiyonel grupların dikkatli bir şekilde yerleştirilmesi ile olmaktadır [51]. Bir kaç örnekle resorsinarenlerin katalitik reakisyonlarda kullanımını açıklanacaktır.

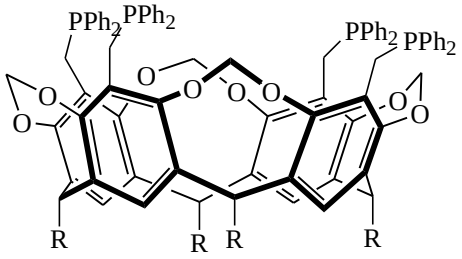
2002 yılında Rebek çeşitli substratlarla dimetilmalonatın allilik alkilasyonu için rijit bir kavitant kullanarak palladyum katalizli reaksiyon denemeleri yapmıştır (Şekil 1.10). Bu katalitik sistem gerekli ürünü oluşturmak için iyi verimler (%38-96) göstermiştir [64]. Buna karşın, aynı ürünler kavitesi olmayan bir ligant kullanılarak 2 saat içinde %78-91 verimlerle elde edilmiştir. Resorsinaren kavitantı kullanıldığı zaman kompleksleşme zaman almasına karşın, dikkate değer substrat seçiciliğinin olması resorsinarenlerin katalitik tepkimelerde kullanılabilirliğini göstermektedir.



R= $C(O)C_7H_{16}$

Şekil 1.10 Palladyum Katalizli Allilik Alkilasyon İçin Kullanılan Kavitant

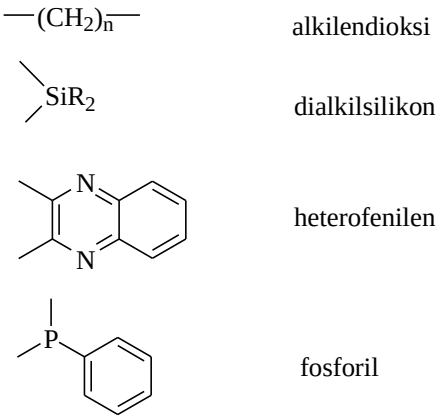
Son zamanlarda yapılan bir çalışmada, Ru(II) ve Pd(II) öncüleri ile tetrafosfin resorsinarenin (Şekil 1.11) oluşturduğu iki koordinasyonlu kompleksler sentezlenmiştir. Bu ligantın, DMF içinde, farklı baz ve palladyum öncüleri kullanılarak sitiren ve çeşitli aril bromürlerin Heck reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Baz olarak Cs_2CO_3 ve metal öncüsü olarak $Pd(OAc)_2$ kullanıldığı zaman optimum Pd/ligant oranın 1:1 olması durumunda %100'lük bir dönüşüm sağlandığı bulunmuştur [65].



Şekil 1.11 Matt'in Tetrafosfin Ligantı

1.8 Kavitantlar, Karkerantlar ve Kapsüller

Kavitantlar, belli büyüklükteki boşluklara sahip olan sentetik, açılır-kapanır yapılardır ve bu boşluklar organik bileşik ve iyonları bağlama yeteneğine sahiptirler [66]. Resorsinarenler, Konak-Konuk kimyasında "kavitantlar" sınıfına girerler. Konuk moleküller ve kavitant kompleksleri 'kavipleks' olarak adlandırılmışdır. 1996'da yapılan bir çalışmada, yapı içindeki köprünün türüne bağlı olarak kavitantlar dört genel sınıfa ayrılmıştır [67]. Bunlar alkilendioksi-, dialkisilikon-, heterofenilen- ve fosforil- köprülü kavitantlardır (Şekil 1.12).

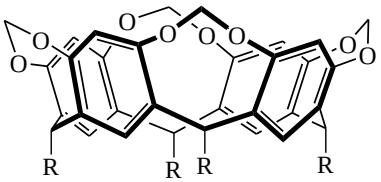


Şekil 1.12 Köprü Türüne Göre Kavitantların Sınıflandırılması

Karkerantlar, moleküler kafeslerdir. Bu kafesler, iki kavitantın üst uçlarnın birbirine bağlanmasıyla oluşur. Bu çevrilmiş yapılar, küçük organik moleküllerin yerleşebileceği yeterince boşluğa sahip olan bir futbol topunu andırmaktadır.

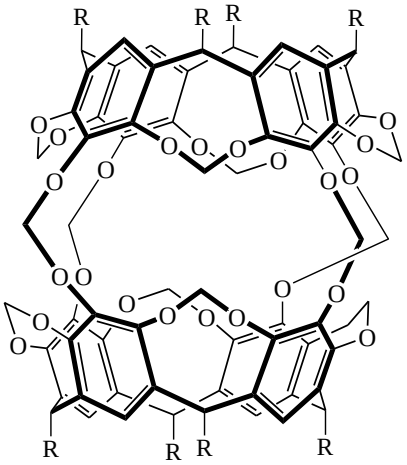
Karkerantlar kovalent bağlarla birbirlerine bağlı olduklarından, sentez esnasında hapsedilen moleküller serbest kalamaz. Herhangi bir konuk molekülün dışarı çıkması için öncelikle kovalent bağların kırılması gerekir.

Eğer kavitantlar birbirlerine kovalent olmayan bağlarla bağlanırlarsa, örneğin hidrojen bağları gibi, kapsül oluşur. Kapsül kompleksler, konuk molekülü çözücüden ya da diğer dışardaki moleküllerden korurken, daha zayıf kovalent olmayan etkileşimler konuk molekülün geri dönüşümlü olarak tuzaklanmasına imkan verir. Şekil 1.13'de metilen köprülü resorsinarenler için kavitant, kovalent bağlı karkerant ve hidrojen bağlı kapsül örnekleri verilmiştir.



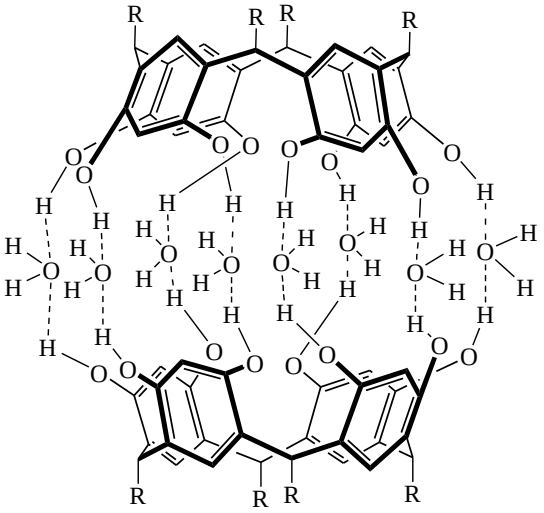
Kavitant

a



Karkerant

b



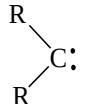
Kapsül

c

Şekil 1.13 Metilen Köprülü Resorsinaren İçin Kavitant, Karkerant ve Kapsül Örnekleri

1.9 Karbenler

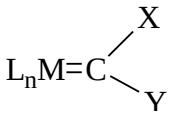
Karbenler; değerlik kabuğunda altı elektron içeren ve üzerinde bir elektron çifti bulunduran iki değerlikli nötral karbon türleridir. Serbest karbenler elektron eksiği olan türler olduklarından son derece reaktiflerdir.



Karben

s, p hibritleşmesinin derecesine bağlı olarak karbenler doğrusal ya da açısal geometride ve singlet ya da triplet olmak üzere iki farklı elektronik halde bulunur. Singlet karbenlerde ortaklanmamış elektronlar spinleri zıt yönde olacak şekilde aynı orbitalde bulunur ve karben karbonu sp^2 hibritleşmesi yapar. Triplet karbenlerde ise ortaklanmamış elektronlar spinleri aynı yönde olacak şekilde farklı orbitallerde bulunur ve karben karbonu sp hibritleşmesi yapar [68, 69].

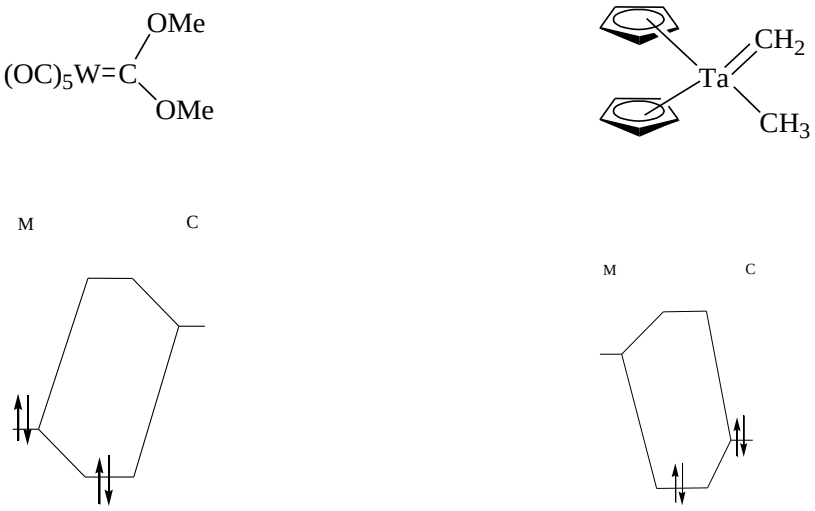
Disübstitüye karben atomları metal ve karbon arasında formal bir çift bağ oluşturarak bir geçiş metaline doğrudan bağlanabilir. Bu ligantları içeren komplekslere, metal karben kompleksleri (alkiliden kompleksleri) denir.



Metal-Karben Kompleksi

Burada, L karben dışındaki ligantları simgelemektedir. X ve Y ise H, alkil, aril, halojenler ve S, O, N gibi heteroatomlar olabilir. X ve Y'nin farklı olması karbenin tipini de değiştirmektedir. X'in aril ya da hidrojen, Y'nin ise N, O, S gibi heteroatom olması durumunda Fischer tipi karben meydana gelir [70] (Şekil 1.14a). Bu tipteki kompleksler için kullanılan metaller genellikle krom (Cr), molibden (Mo), wolfram (W) ve demir (Fe)'dir. Ligant olarak ise iyi π-alıcı karbonil (CO) örnek olarak verilebilir. Fischer tipi karben karbonu pozitif yüklüdür. 10 yıl sonra Schrock, Schrock karbeni ya da alkiliden kompleksleri olarak adlandırılan yeni tip karben

komplekslerini izole etmiştir (Şekil 1.14b) [71]. Bu tip karbenler X ve Y'nin H veya alkil olmasıyla oluşur.



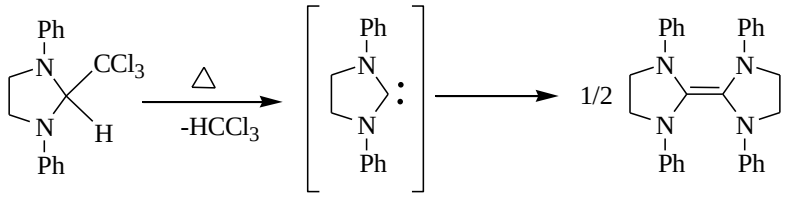
a **b**

Şekil 1.14 a) Fischer Tipi Karben, **b)** Schrock Tipi Karben ve Orbital Diyagramları

1.10 *N*-Heterosiklik Karbenler

N-heterosiklik karbenler elektronca zengin, nötral σ-dönor ligant olup metallerle fosfinlere göre daha kuvvetli bağ oluşturur. Bu nedenle organometalik kimyada giderek artan bir önem kazanmışlardır [72].

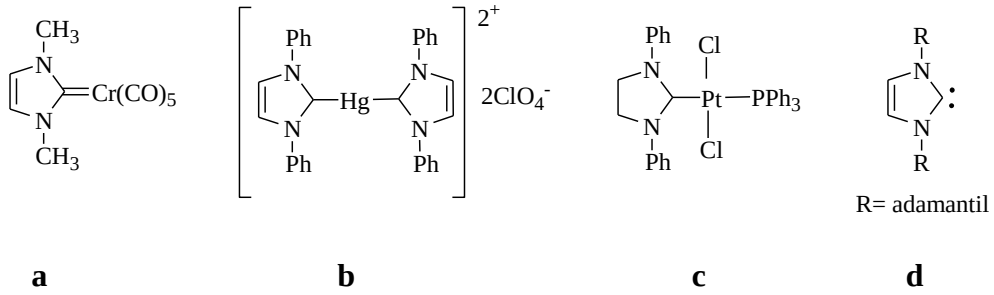
Breslow ve Wanzlick, amino sübstitüyentlerin varlığında kloroformun termal eliminasyonu ile kloral türevinden 1,3-difenilimidazolidin-2-ilideni hazırlamışlardır [73]. Ve dimerik elektronca zengin olefin izole edilmiştir (1.38) [74,75].



(1.38)

N-heterosiklik karbenlerin ligant olarak geçiş metallleriyle ilk kompleksi Öfele ve Wanzlick tarafından gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.15a,b) [76,77]. Lappert ve

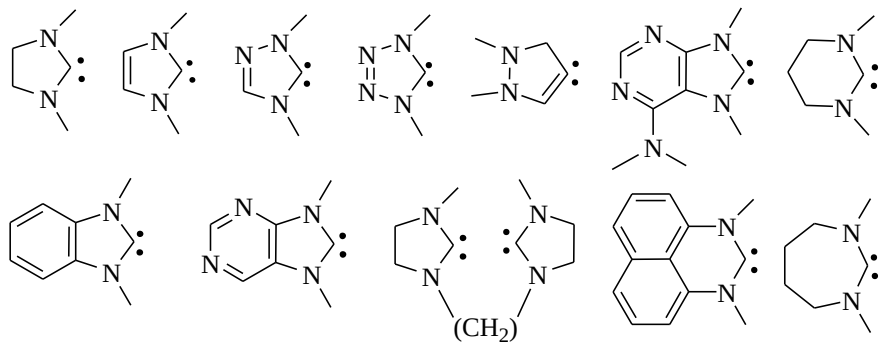
çalışma grubu elektronca zengin olefin ile geçiş metal kompleksini etkileştirerek metal karben kompleksini sentezlemiş ve bu komplekslerin ilk uygulaması Lappert tarafından gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.15c) [78]. Bu çalışmaları takiben Arduengo ve arkadaşları 1,3-bis(adamantil)imidazolyum klorürün deprotonasyonu ile kristal yapılı ilk serbest karbeni hazırlamışlardır (Şekil 1.15d) [79].



a **b** **c** **d**

Şekil 1.15 İlk *N*-Heterosiklik Karben Komplekslerine Örnekler

N-Heterosiklik karbenler, genellikle fosfin ligantlarıyla karşılaştırılmışlardır. Fosfinlerde, katalitik koşullarda (yüksek sıcaklıkta) P-C bağı kolayca kopmakta ve P atomu havanın oksijeni ile kolayca oksitlenmektedir. Metal-NHC kompleksleri ise havanın nemi ve oksijenine karşı çok kararlı olmalarından dolayı tepkime ortamında ligant fazlasına gerek yoktur [80]. Ayrıca NHC'ler, sterik olarak halka azotlarındaki sübstitüentlerde istenilen değişiklik yapılabilme özelliğinden ve heterosiklik halkanın düzlemselliğinden dolayı fosfinlerden daha çok ilgi çekmişlerdir. Günümüze kadar sentezlenen bazı NHC örnekleri şekil 1.16'de verilmiştir.

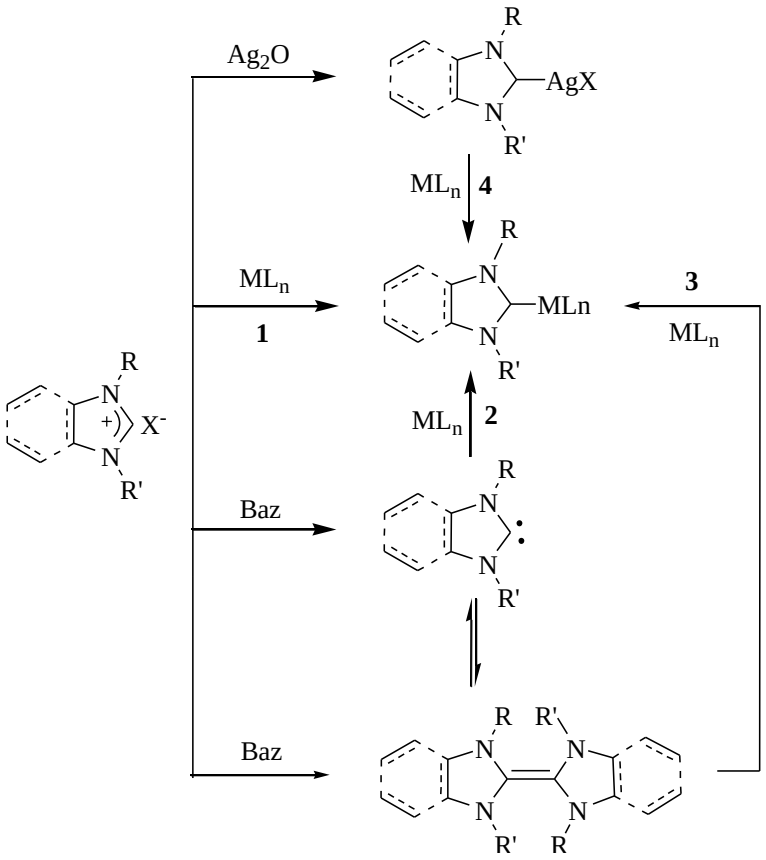


Şekil 1.16 Bazı N-Heterosiklik Karben Bileşikleri

1.11 Metal-NHC Komplekslerinin Sentezi

Metal-NHC Komplekslerinin Sentezinde genel olarak 4 farklı metot kullanılmaktadır (Şema 1.4):

1) Azolyum tuzlarının deprotonasyonu
2) Serbest NHC'lerin kompleksleşmesi
3) Elektronca zengin olefinlerin bölünmesi
4) Transmetalasyon



Şema 1.4 Metal-NHC Komplekslerinin Genel Sentez Yöntemleri

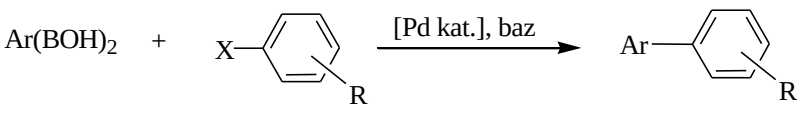
1.12 Azol Komplekslerinin ve *N*-heterosiklik Karben Komplekslerinin Uygulamaları

Yıllardan beri, organik moleküllerin sentezinde daha ucuz ve çevre için daha temiz bir yöntem kullanmak kimyacıların araştırma konusu olmuştur. Bununla birlikte son yıllarda C-C bağı oluşumunda en az kimyasalla çalışmak, daha az enerji harcamak gibi ekonomik yolları bulmak, endüstriyel ve akademik araştırmalarda artan bir ilgi ile çalışılmaktadır.

Karbon-karbon bağı oluşumu, daha basit organik bileşiklerden daha kompleks organik bileşikleri elde edilmesine olanak sağlar ve organik sentezin temelini oluşturur [81]. C-C bağları genellikle fonksiyonelleştirilmiş iki karbonun eşleşmesi ile oluşturulur. C-C bağ oluşumu reaksiyonlarından bazıları aşağıda verilmiştir.

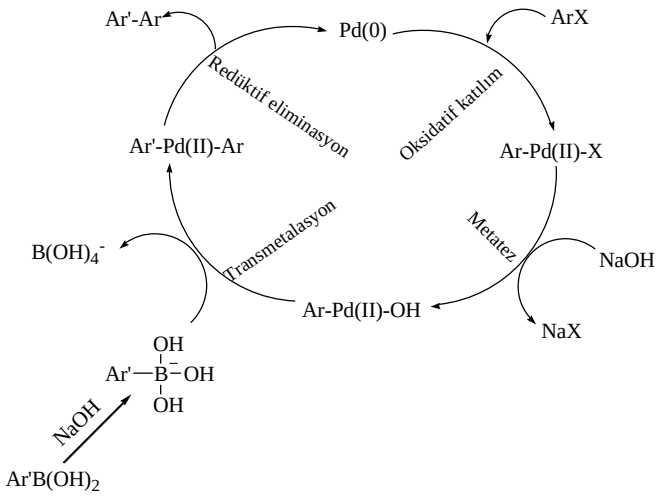
1.12.1 Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi

Organoboronik asitlerin, vinil veya aril halojenürler ile K_2CO_3, Cs_2CO_3, NaH veya NaOH gibi bir baz ve bir palladyum katalizörü varlığında eşleşme tepkimeleri Suzuki-Miyaura eşleşmesi olarak bilinmektedir (Şema 1.5). Boronik asit yerine pseudo halojenürler, boronik esterler, organotrifloroboratlar veya triflatlar da(OTf) kullanılabilir. Boronik asit bileşiklerinin düşük toksisitesi, hazırlama kolaylığı ve kararlılığı nedeniyle Suzuki eşleşme reaksiyonları yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.



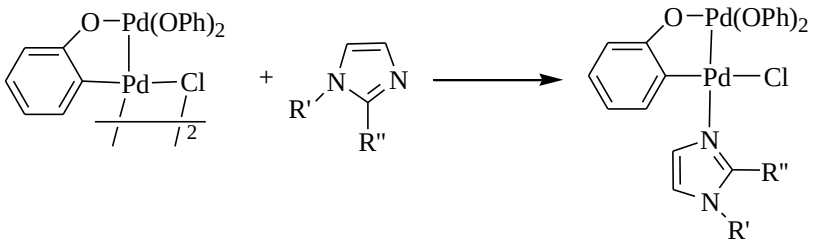
Şema 1.5 Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi

Suzuki eşleşme reaksiyonunun mekanizması aril halojenürün Pd(0)' a oksidatif katılımı ile Pd(II)'ye yükseltgemesiyle başlar. Daha sonra transmetalasyon ile organopalladyum bileğişi oluşur. Son olarak redüktif eliminasyon ile eşleşme ürünü elde edilir ve tekrar Pd(0) ayrılır (Şema 1.6).



Şema 1.6 Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi İçin Mekanizma

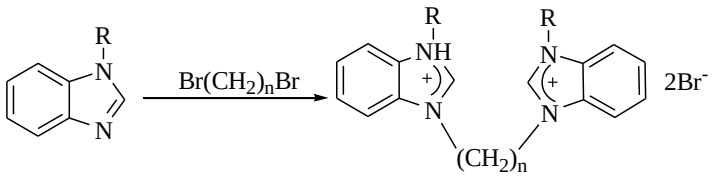
2011 yılında Trzeciak ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada imidazol içeren çeşitli monomerik palladosiklik bileşikleri sentezlenmiş ve Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesinde % 100 dönüşüm sağladıkları bulunmuştur. Ayrıca bu bileşiklerin Sonogashira-Sagihara eşleşme tepkimesinde de yüksek verimler sağladığı görülmüştür.



(1.39)

R'= CH_3; R"= H
R'= CH_3; R"= CH_3
R'= C_4H_9; R"= H

2007 yılında Özdemir ve arkadaşları tarafından bis(benzimidazolium)-Pd sistemi kullanılarak Suzuki tepkimelerindeki aktivitelerinin son derece yüksek olduğu bulunmuştur [83].

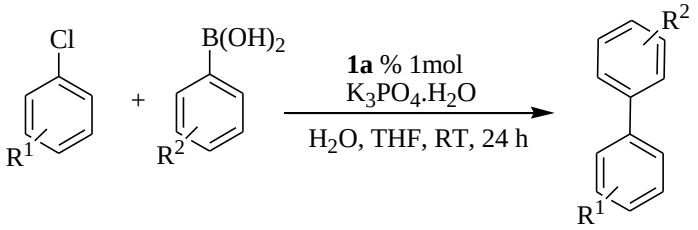


(1.40)

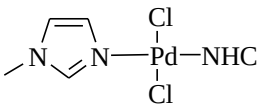
1 **2**

2a R = $CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6 n = 1
2b R = $CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6 n = 2
2c R = $CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6 n = 3
2d R = $CH_2C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,6 n = 4
2e R = $CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5 n = 2
2f R = $CH_2C_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5 n = 4

Shao ve arkadaşları bir dizi NHC-Pd-imidazol bileşiği sentezlemişler ve bu bileşikleri aril klorürlerin Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimesinde oda sıcaklığında yüksek aktivite gösterdiğini bulmuşlardır [84].

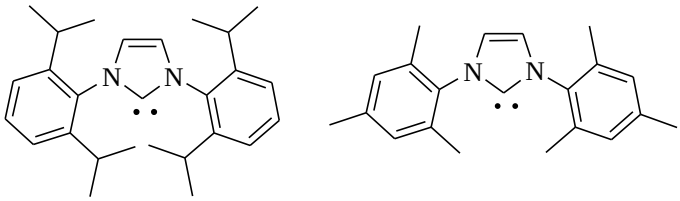


(1.41)



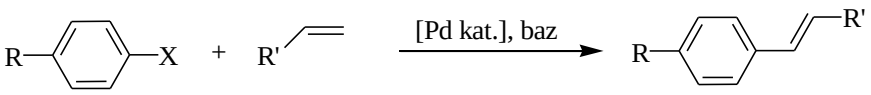
1

1a: NHC= ^{i}Pr **1b**: NHC= ^{i}Mes



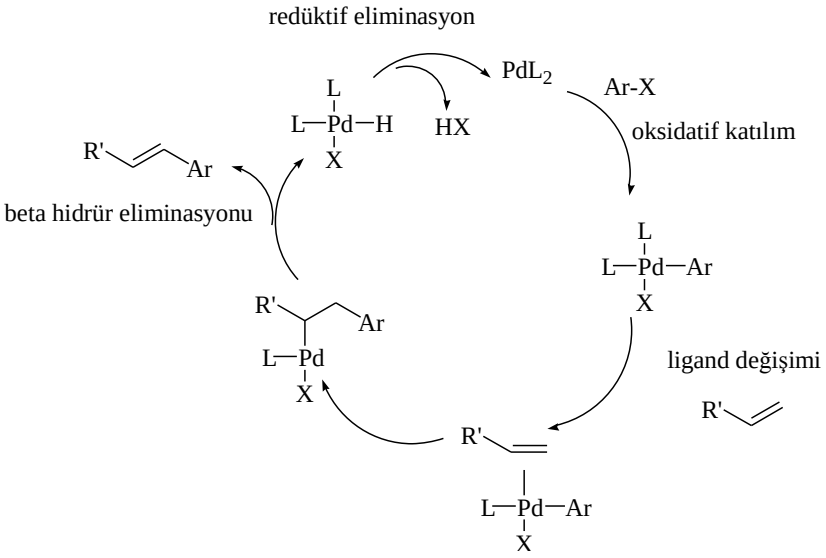
1.12.2 Mizoroki-Heck Eşleşme Tepkimesi

Heck reaksiyonu, sübstitüye alken elde etmek için palladyum katalizörü ve NEt_3, CS_2CO_3, $NaHCO_3$ gibi bir baz eşliğinde bir alken ile doymamış bir halojenürün eşleşme reaksiyonudur. Bu reaksiyon, 1969 yılında Heck tarafından keşfedilmesine rağmen ilk olarak Mizoroki tarafından 1971 yılında, stilben elde etmek için sitiren ve iyodobenzen arasındaki eşleşme reaksiyonu olarak tanımlanmıştır.



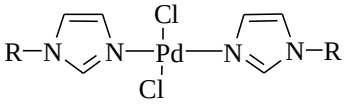
Şema 1.7 Mizoroki-Heck Eşleşme Tepkimesi

Reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir.

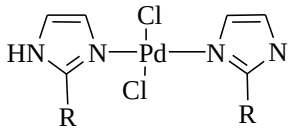


Şema 1.8 Mizoroki-Heck Eşleşme Tepkimesi İçin Mekanizma

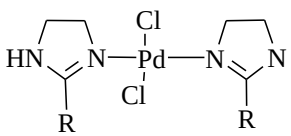
Hayashi ve arkadaşlarının bir dizi palladyum-azol kompleksi sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin *in-situ* olarak Mizoroki-Heck eşleşme reaksiyonunda yüksek aktivite gösterdikleri ıspatlanmıştır.



R= H, CH_3

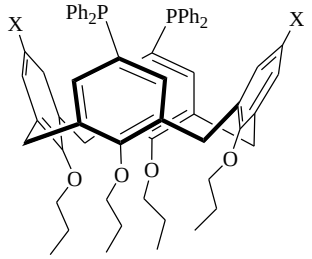


R= CH_3, ^{i}Pr



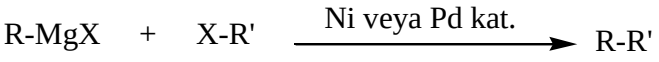
R= CH_3, Ph, ^{i}Pr

2005 yılında Matt ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada, sentezlenmiş olan fosfin-kaliksaren kavidantlarının Heck reaksiyonlarında yüksek aktivite gösterdikleri bulunmuştur [86].



X= Br, H

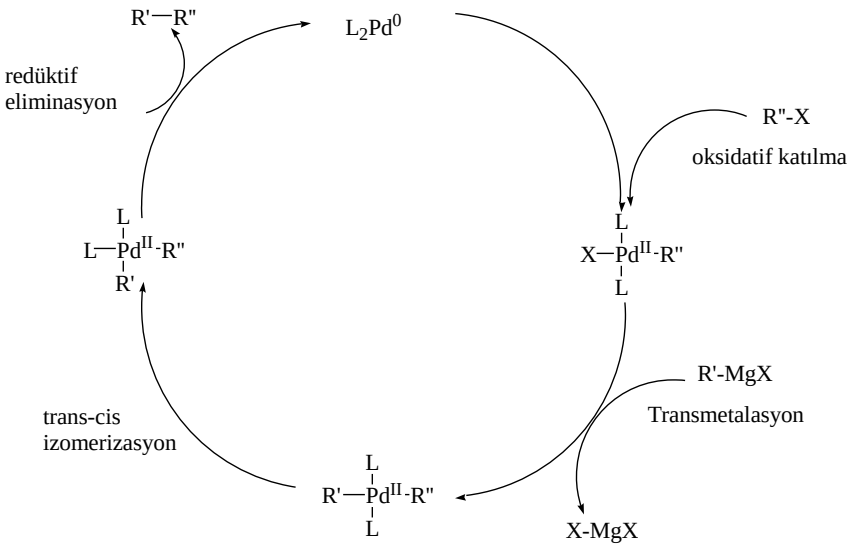
1.12.3 Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesi



R= alkil, aril, vinil
R'= vinil, aril
X= F, Cl, Br, I, OTf

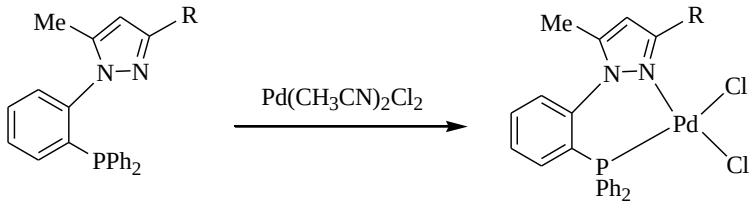
Şema 1.9 Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesi

Kumada-Tamao-Corriu eşleşmesi, karbon-karbon bağı oluşturmak için bir organik halojenür ile bir grignard bileşiğinin eşleşme reaksiyonudur. Katalizör olarak genellikle nikel ve palladyum metalleri kullanılan bu reaksiyonda alkil, aril veya vinil gruplarından ikisi eşleşmektedir.



Şema 1.10 Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesi İçin Mekanizma

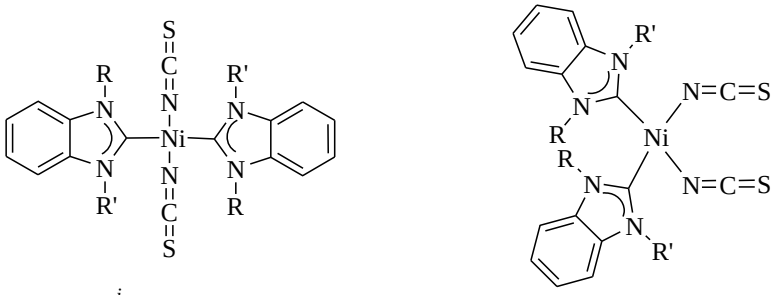
Sarkar ve arkadaşları pirazol türevli iki palladyum kompleksi sentezlemişlerdir. Pirazol ligantlarının palladyum öncüleriyle *in situ* olarak Kumada-Tamao-Corriu eşleşme tepkimesinde aktivite gösterdikleri bulunmuştur. Ayrıca bu ligantların Stille ve Hiyama eşleşme tepkimelerinde de etkin olduklarını göstermişlerdir.



(1.42)

R= Me, ^{t}Bü

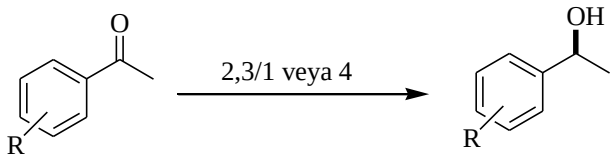
2010 yılında Huynh ve arkadaşları beş yeni cis- ve trans-diizotiyosiyanato-nikel kompleksi sentezlemişler ve bu komplekslerin Kumada-Tamao-Corriu eşleşmesi tepkimesinde yüksek aktivite gösterdiklerini bulmuşlardır (Şekil 1.17) [88]. Bu beş kompleksten *trans* olanların genellikle daha aktif olduğu ve bununda karben ligantlarının trans-etkisinden kaynaklanmış olabileceği belirtilmiştir.



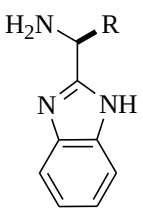
Şekil 1.17 Yeni *cis*- ve *trans*-Diizotiyosiyanato-Nikel Kompleksleri

1.12.4 Transfer Hidrojenasyon Tepkimesi

Sandoval ve arkadaşları çeşitli benzimidazol grupları ile rutenyum katalizli aril ketonların asimetrik hidrojenasyonunu gerçekleştirmiş ve yüksek verimler elde etmişlerdir. Bu çalışmada $RuCl_2$(binap)(dmf)n ve trans-$RuCl_2$(josiphos)(piridin) bileşikleri ile benzimidazolun *in situ* katalitik aktivitesi ve Ru-benzimidazolün katalitik aktivitesi incelenmiş ve oldukça yüksek verimler elde edilmiştir.

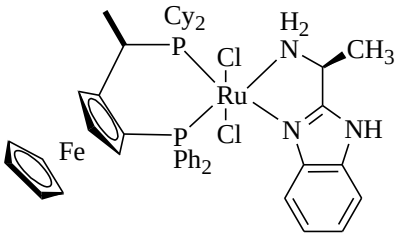


(1.43)



(S)-R-bimaH-**1**

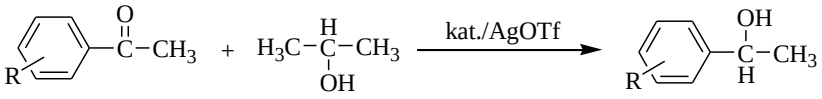
R= H
R= CH_3
R= $CH(CH)_3$
R= $C(CH3)_3$



4

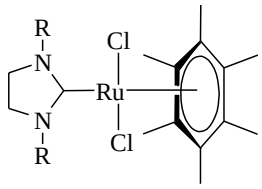
2: $RuCl_2(binap)(dmf)_n$
3: trans-$RuCl_2$(josiphos)$(py)_2$

Özdemir ve arkadaşları sentezledikleri Ru-NHC komplekslerinin keton türevlerinin hidrojen transfer tepkimesinde etkin katalizörler olduklarını göstermişlerdir [90,91].



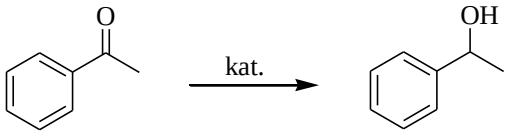
(1.44)

kat.

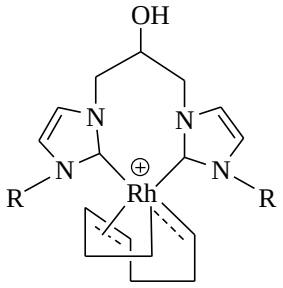


R = $CH_2CH_2OC_2H_5$; R' = $CH_2CH_2C_6H_5$
R = $CH_2C_6H_2(CH_3)_3$- 2,4,6; R' = $CH_2CH_2C_6H_5$
R = $CH_2C_6H_2(CH_3)_3$- 2,4,6; R' = $CH_2C_{12}H_9$
R = R' = CH_2 CH_2 $N(iPr)_2$
R = R' = $CH_2C_5H_4N$

2011 yılında yapılan bir çalışmada [(NHC)Rh(COD)X] genel formülüne sahip bir dizi kompleks sentezlenmiş ve bu komplekslerin hidrojen transfer reaksiyonlarında aktif homojen katalizörler oldukları gösterilmiştir [92].



kat.



R= Me, ^{i}Pr, Bn, Et, ^{t}Bu

Ayrıca, yukarıda bahsedilen C-C eşleşme reaksiyonlarının dışında, sonogashira-sagihara eşleşmesi [93,94], stille eşleşmesi [95,96,97], negishi eşleşmesi [98], hiyama eşleşmesi [99,100,101], aril aminasyonu [102,103], siklopropanasyon [104,105,106] furan sentezi [107,108], hidrosilasyon [109], olefin metatezi

[110,111,112,113], hidroformilasyon [114] reaksiyonlarıda N-koordine ve NHC komplekslerin uygulamaları arasında yer almaktadır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Sentezlenen bazı bileşiklerin havanın nemine ve oksijene karşı hassas olmaları nedeniyle bazı deneyler inert atmosferde gerçekleştirildi. Bundan dolayı tepkimede kullanılan cam malzemeler kullanılmadan önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırılıp daha sonra azot gazı ile dolduruldu. Çözücüler ve reaktifler, kullanılmadan önce literatürde verilen yöntemler esas alınarak kurutulup inert ortamda saflaştırıldı [115].

Tepkimeler sırasında gerekli olan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarda sentezlenirken, bir kısmı da ticari olarak satın alındı. Ticari olarak satın alınan reaktifler ve çözücüler: 2,6-diizopropilanilin, paraformaldehit, metilimidazol, resorsinol, hekzanal, *N*-bromosüksinimid, $BrCH_2Cl$, n-BüLi, imidazol, DMEDA, CuI, n-propilbromür, izopropilbromür, benzilbromür, fenilboronik asit, 2-metoksifenilboronik asit, 2,6-dimetoksifenilboronik asit, $AgBF_4$, dekan, dioksan, fenilmagnezyum bromür, 2-tolilmagnezyum klorür, 2-bromtoluen, 4-bromotoluen, 2-klortoluen, 4-klortoluen, 2-bromanisol, 4-bromanisol, 2-kloranisol, 4-kloranisol, 1-bromonaftalenin, $[PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5)]$, $[PdCl_2(PhCN)_2]$, $[PdCl_2(cod)]$, $[Pd(dba)_2]$, $[Pd(OAc)_2]$, $[PdCl_2]$, $[PdCl(dmba)]_2$, $NiCl_2.6H_2O$, $[Ni(OAc)_2]$, $[NiBr_2(dme)]$, KBr, NaH, ^{t}BuOK, NaOH, K_3PO_4, Cs_2CO_3, K_2CO_3, Na_2SO_4, NH_3, HCl, piridin, propanol, n-bütanon, DMF, diklormetan, petrol eteri, kloroform, THF, hekzan, toluen, etil alkol, MeOH, izopropil eter, pentan, etilasetat, asetonitril Sigma-aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir. $[RuCl_2(p\text{-}MePhCH(Me)_2)]_2$, $[PdCl_2(PEt_3)_2]_2$ [116,117], 1-(2,6-diizopropilfenil)imidazol [118], diklorotetrapiridinnikel(II) [119], tetrapentil-sübstitüye resorsin[4]aren [120], 5,11,17,23-tetrabromo resorsin[4]aren [121], 5-monobromo-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetra-pentil-resorsin[4]aren [122,123,124,124], 1-(2-metoksifenil)imidazol, 1-fenilimidazol [125**]** bileşikleri ise literatürde verilen yöntemlere göre sentezlendi. 1-Sübstitüyeimidazolin ve 1-sübstitüyebenzimidazollerin sentezi literatüre göre yapıldı [126-128]. *N*-alkilimidazolinlerin sentezi iki aşamada gerçekleştirildi. Önce etilendiamin lityumlanarak alkil grubu bağlandı. İkinci aşamada ise *N*,*N*-dimetilformamit dimetilasetal ile halka kapatıldı.

Saflaştırma işlemleri için kullanılan flash kromatografisi yönteminde 0,040-0.060 mm dolgu boyutundaki silica gel kullanıldı.

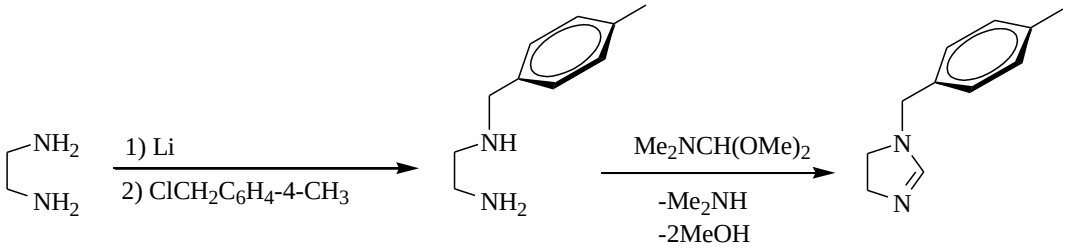
Bütün bileşiklerin saflıkları spektroskopik yöntemler kullanılarak kontrol edildi. NMR spektrumları; Bruker Ultra Shield FT-300 MHz'de İnönü Üniversitesi ve FT Bruker AV-300 MHz, FT Bruker AV-400 MHz, Bruker AM 500 MHz'de Strasbourg Üniversitesi 'Laboratoire de Chimie Inorganique et Catalyse-Fransa'da alındı. Çözücü ve iç standart olarak $CDCl_3$, DMSO-d_6, C_6D_6 ve TMS kullanıldı. Elementel analizler Strasbourg Üniversitesi 'Laboratoire de Chimie Inorganique et Catalyse-Fransa'da yaptırıldı.

X-kırınımı çalışmaları Institut de Physique de Rennes'-Fransa'da yapıldı. Kristallere ait şiddet verileri otomatik Oxford Diffraction Xcalibur Saphir 3 difraktometresinde toplandı. Kristal yapıları direk yöntemlerle SHELX-97 programı kullanılarak çözüldü. SHELX-97 arıtım programı kullanılarak full-matrix en küçük kareler arıtımı uygulandı. Yapısı belirlenen kristallerin molekül çizimleri ORTEP çizim programı ile yapıldı. Katalitik çalışmalarda gaz kromatografisi analizleri; İnönü Üniversitesinde, kolon dolgu büyüklüğü 0.25 μm ve kolon boyutu 30 m x 0.32 mm olan Agilent 6890N Network GC System cihazında ve Strasbourg Üniversitesinde kolon dolgu büyüklüğü 0.25 μm ve kolon boyutu 25 m x 0.25 mm olan WCOT kaynaşmış-silika donanımlı Varian 3900 cihazında yapıldı.

2.1 Pd(II), Ru(II) ve Ni(II) Metallerinin Azol Kompleksleri

2.1.1 Azol Ligantlarının Sentezi

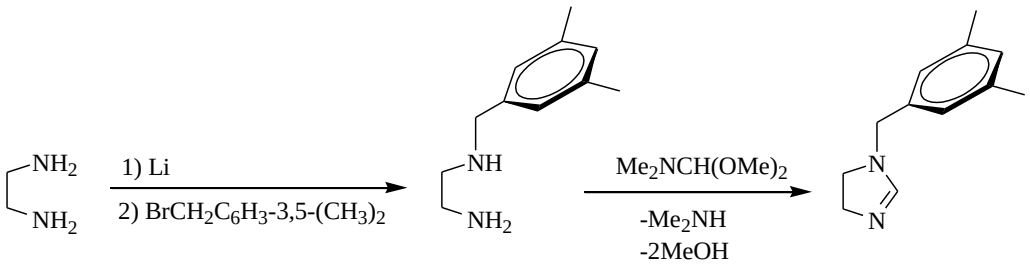
2.1.1.1 *N*-(4-metilbenzil)imidazolin, 1a



Etilendiamin (45 g; 750 mmol) üzerine lityum (0,35 g; 50 mmol) eklendi ve şiddetli gaz çıkışı gözlendi. Kum banyosunda yaklaşık 110 ^{o}C de bir saat ısıtıldı. Çözelti soğutulduktan sonra 4-metilbenzilklorür (7,73 g; 55 mmol) damlatma hunisi ile yavaşça ilave edildi. Oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldıktan sonra üzerine toluen (30 mL) eklenerek üç saat kaynatıldı. Soğutulup süzüldükten sonra tüm çözücüler uzaklaştırılıp geride kalan madde vakumda damıtıldı.(138-140 ^{o}C/ 0,01 mm Hg). Verim: 5.21 g; % 63

N-(4-metilbenzil)etilendiamin (5.21 g; 32 mmol) ve N,N-dimetilformamitdimetil asetal (4,16 g; 35 mmol) karışımı su banyosu sıcaklığında iki saat, yağ banyosu sıcaklığında ise bir saat ısıtılarak MeOH ve $HNMe_2$ nin ortamdan uzaklaşması sağlandı. Uçucular vakumda uzaklaştırılarak geride kalan yağımsı kısım vakumda damıtıldı, renksiz ürün elde edildi.(149-151 ^{o}C/ 0,01 mmHg). Verim: 5.03 g; % 91.

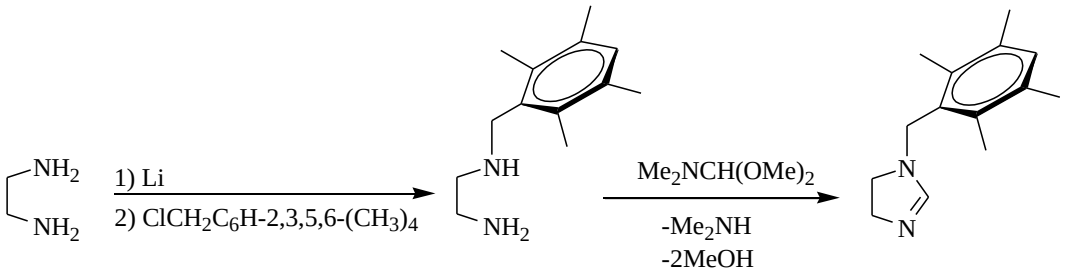
2.1.1.2 *N*-(3,5-dimetilbenzil)imidazolin, 1b



Etilendiamin (45 g; 750 mmol) üzerine lityum (0,35 g; 50 mmol) eklendi ve şiddetli gaz çıkışı gözlendi. Kum banyosunda yaklaşık 110 ^{o}C de bir saat ısıtıldı. Çözelti soğutulduktan sonra 3,5-dimetilbenzilbromür (10.95 g; 55 mmol) damlatma hunisi ile yavaşça ilave edildi. Oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldıktan sonra üzerine toluen (30 mL) eklenerek üç saat kaynatıldı. Soğutulup süzüldükten sonra tüm çözücüler uzaklaştırılıp geride kalan madde vakumda damıtıldı.(127-130 ^{o}C / 0,01 mm Hg). Verim: 5.84 g; % 65

N-(3,5-dimetilbenzil)etilendiamin (5.84 g; 33 mmol) ve N,N-dimetilformamitdimetil asetal (4,29 g; 36 mmol) karışımı su banyosu sıcaklığında iki saat, yağ banyosu sıcaklığında ise bir saat ısıtılarak MeOH ve $HNMe_2$ nin ortamdan uzaklaşması sağlandı. Uçucular vakumda uzaklaştırılarak geride kalan yağımsı kısım vakumda damıtıldı, renksiz ürün elde edildi.(138-140 ^{o}C/ 0,01 mmHg). Verim: 5.55 g; % 90.

2.1.1.3 *N*-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin, 1c

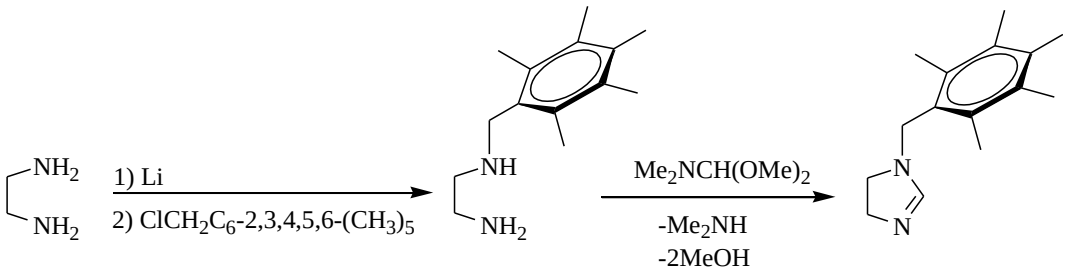


Etilendiamin (45 g; 750 mmol) üzerine lityum (0,35 g; 50 mmol) eklendi ve şiddetli gaz çıkışı gözlendi. Kum banyosunda yaklaşık 110 ^{o}C de bir saat ısıtıldı.

Çözelti soğutulduktan sonra 2,3,5,6-tetrametilbenzilklorür (10.05 g; 55 mmol) damlatma hunisi ile yavaşça ilave edildi. Oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldıktan sonra üzerine toluen (30 mL) eklenerek üç saat kaynatıldı. Soğutulup süzüldükten sonra tüm çözücüler uzaklaştırılıp geride kalan madde vakumda damıtıldı.(131-133 ^{o}C / 0,01 mm Hg). Verim: 6.23 g; % 60.

N-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)etilendiamin (6.23 g; 30 mmol) ve N,N-dimetilformamitdimetil asetal (3.93 g; 33 mmol) karışımı su banyosu sıcaklığında iki saat, yağ banyosu sıcaklığında ise bir saat ısıtılarak MeOH ve $HNMe_2$ nin ortamdan uzaklaşması sağlandı. Uçucular vakumda uzaklaştırılarak geride kalan yağımsı kısım vakumda damıtıldı, renksiz ürün elde edildi.(141-143 ^{o}C/ 0,01 mmHg). Verim: 6.00 g; % 92.

2.1.1.4 *N*-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolin, 1d

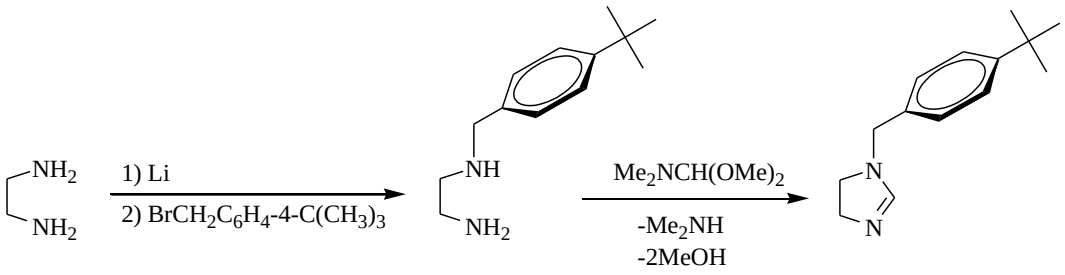


Etilendiamin (45 g; 750 mmol) üzerine lityum (0,35 g; 50 mmol) eklendi ve şiddetli gaz çıkışı gözlendi. Kum banyosunda yaklaşık 110 ^{o}C de bir saat ısıtıldı. Çözelti soğutulduktan sonra 2,3,4,5,6-pentabenzilbromür (10.82 g; 55 mmol) damlatma hunisi ile yavaşça ilave edildi. Oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldıktan sonra üzerine toluen (30 mL) eklenerek üç saat kaynatıldı. Soğutulup süzüldükten sonra tüm çözücüler uzaklaştırılıp geride kalan madde vakumda damıtıldı.(135-137 ^{o}C / 0,01 mm Hg). Verim: 6.99 g; % 63

N-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)etilendiamin (6.99 g; 32 mmol) ve N,N-dimetilformamitdimetil asetal (4,16 g; 35 mmol) karışımı su banyosu sıcaklığında iki saat, yağ banyosu sıcaklığında ise bir saat ısıtılarak MeOH ve $HNMe_2$ nin ortamdan uzaklaşması sağlandı. Uçucular vakumda uzaklaştırılarak geride kalan

yağımsı kısım vakumda damıtıldı, renksiz ürün elde edildi.(143-145 ^{o}C/ 0,01 mmHg). Verim: 6.58 g; % 90.

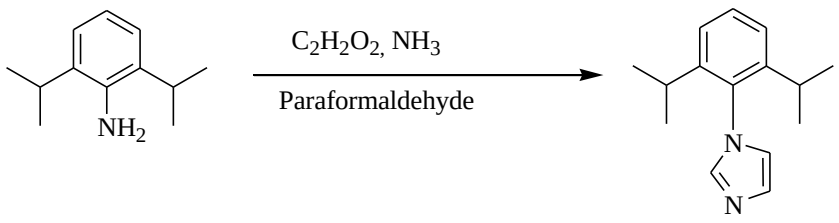
2.1.1.5 *N*-(4-*ter*-bütilbenzil)imidazolin, 1e



Etilendiamin (45 g; 750 mmol) üzerine lityum (0,35 g; 50 mmol) eklendi ve şiddetli gaz çıkışı gözlendi. Kum banyosunda yaklaşık 110 ^{o}C de bir saat ısıtıldı. Çözelti soğutulduktan sonra 4-*ter*-bütilbenzilbromür (12.49 g; 55 mmol) damlatma hunisi ile yavaşça ilave edildi. Oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldıktan sonra üzerine toluen (30 mL) eklenerek üç saat kaynatıldı. Soğutulup süzüldükten sonra tüm çözücüler uzaklaştırılıp geride kalan madde vakumda damıtıldı.(110 ^{o}C / 0,01 mm Hg). Verim: 6.24 g; % 60

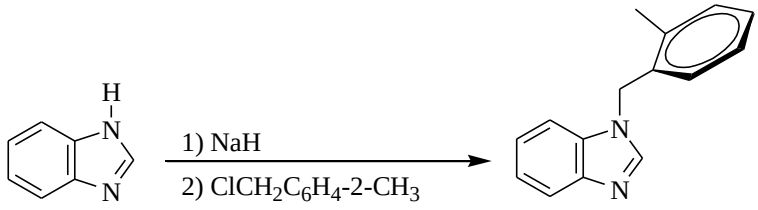
N-(4-*ter*-bütilbenzil)etilendiamin (6.24 g; 30 mmol) ve N,N-dimetilformamitdimetil asetal (3.93 g; 33 mmol) karışımı su banyosu sıcaklığında iki saat, yağ banyosu sıcaklığında ise bir saat ısıtılarak MeOH ve $HNMe_2$ nin ortamdan uzaklaşması sağlandı. Uçucular vakumda uzaklaştırılarak geride kalan yağımsı kısım vakumda damıtıldı, renksiz ürün elde edildi (136-138 ^{o}C / 0,01 mmHg). Verim: 6.08 g; % 93.

2.1.1.6 1-(2,6-Diizopropilfenil)imidazol



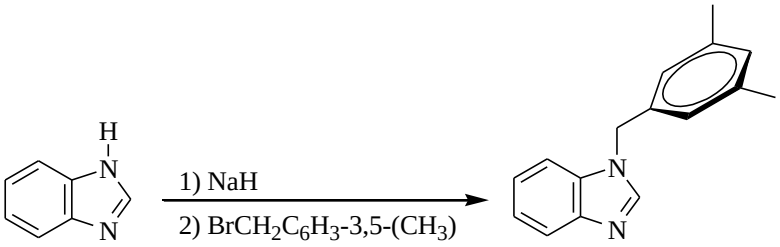
2,6-Diizopropilanilin (26.3 g, 0.148 mol) ve paraformaldehit(4.6 g, 0.15 mol) propanol (100 mL) içinde çözüldü ve 50 ^{o}C de 1 saat ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan çözeltiye NH_3 çözeltisi (12 mL, 13 M) ve glioksal (7.2 mL, 0.15 mol) dikkatlice eklendi ve karışım 12 saat refluks edildi. Oda sıcaklığına soğutulan çözeltiye su (100 mL) eklendi ve karışım pentan (2x100 mL) ile ekstrakte edildi. Pentan evapore edildi ve kalan sıvı damıtılarak ürün elde edildi. Verim: 8 g ; % 23.

2.1.1.7 *N*-(2-Metilbenzil)benzimidazol, 2a



Hekzan ile yıkanıp kurutulan sodyum hidrür (1.2 g, 50 mmol) bir şilenke konuldu. Üzerine THF (50 mL) eklendi ve oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Karışım üzerine benzimidazol (5.90 g, 50 mmol) azar azar ilave edildi. Çözeltiye 2-metilbenzilklorür (7.73 g, 50 mmol) eklendi. Oluşan çözelti bir gece oda sıcaklığında, 3 saat su banyosunda karıştırıldı. Çözelti soğutuldu ve THF vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen katı üzerine diklormetan (40 mL) ilave edildi ve filtreden süzüldü. Ham ürün DCM/Et_2O karışımında kristallendirildi. Verim: 7.78 g; % 70.

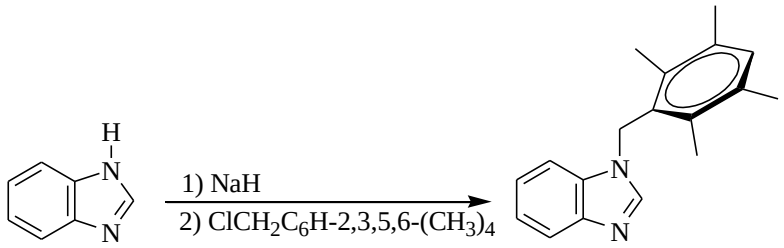
2.1.1.8 *N*-(3,5-Dimetilbenzil)benzimidazol, 2b



Hekzan ile yıkanıp kurutulan sodyum hidrür (1.2 g, 50 mmol) bir şilenke konuldu. Üzerine THF (50 mL) eklendi ve oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Karışım üzerine benzimidazol (5.90 g, 50 mmol) azar azar ilave edildi. Çözeltiye

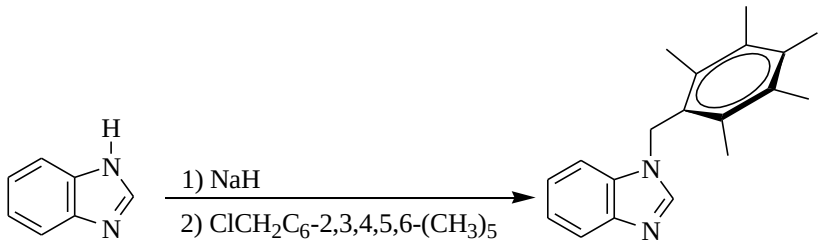
3,5-dimetilbenzilbromür (10.95 g, 55 mmol) eklendi. Oluşan çözelti bir gece oda sıcaklığında, 3 saat su banyosunda karıştırıldı. Çözelti soğutuldu ve THF vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen katı üzerine diklormetan (40 mL) ilave edildi ve filtreden süzüldü. Ham ürün DCM/Et_2O karışımında kristallendirildi. Verim: 8.86 g; % 75.

2.1.1.9 *N*-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)benzimidazol, 2c



Hekzan ile yıkanıp kurutulan sodyum hidrür (1.2 g, 50 mmol) bir şilenke konuldu. Üzerine THF (50 mL) eklendi ve oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Karışım üzerine benzimidazol (5.90 g, 50 mmol) azar azar ilave edildi. Çözeltiye 2,3,5,6-tetrametilbenzilklorür (10.05 g, 55 mmol) eklendi. Oluşan çözelti bir gece oda sıcaklığında, 3 saat su banyosunda karıştırıldı. Çözelti soğutuldu ve THF vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen katı üzerine diklormetan (40 mL) ilave edildi ve filtreden süzüldü. Ham ürün DCM/Et_2O karışımında kristallendirildi. Verim: 8.86 g; % 67.

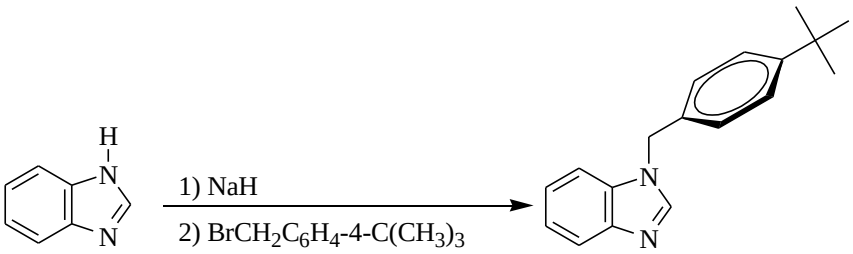
2.1.1.10 *N*-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)benzimidazol, 2d



Hekzan ile yıkanıp kurutulan sodyum hidrür (1.2 g, 50 mmol) bir şilenke konuldu. Üzerine THF (50 mL) eklendi ve oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Karışım üzerine benzimidazol (5.90 g, 50 mmol) azar azar ilave edildi. Çözeltiye

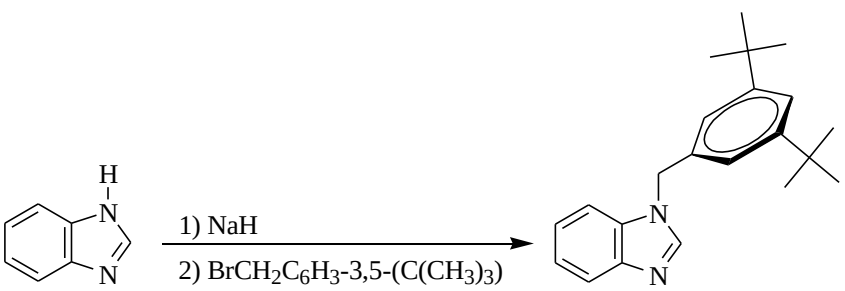
2,3,4,5,6-pentametilbenzilklorür (10.82 g, 55 mmol) eklendi. Oluşan çözelti bir gece oda sıcaklığında, 3 saat su banyosunda karıştırıldı. Çözelti soğutuldu ve THF vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen katı üzerine diklormetan (40 mL) ilave edildi ve filtreden süzüldü. Ham ürün DCM/Et_2O karışımında kristallendirildi. Verim: 8.63 g; % 62.

2.1.1.11 *N*-(4-*ter*-Bütilbenzil)benzimidazol, 2e



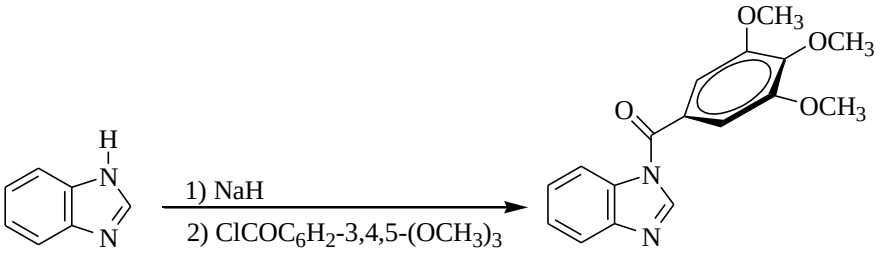
Hekzan ile yıkanıp kurutulan sodyum hidrür (1.2 g, 50 mmol) bir şilenke konuldu. Üzerine THF (50 mL) eklendi ve oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Karışım üzerine benzimidazol (5.90 g, 50 mmol) azar azar ilave edildi. Çözeltiye 4-*ter*-bütilbenzilbromür (12.49 g, 55 mmol) eklendi. Oluşan çözelti bir gece oda sıcaklığında, 3 saat su banyosunda karıştırıldı. Çözelti soğutuldu ve THF vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen katı üzerine diklormetan (40 mL) ilave edildi ve filtreden süzüldü. Ham ürün DCM/Et2O karışımında kristallendirildi. Verim: 8.06 g; % 61.

2.1.1.12 *N*-(3,5-Di-*ter*-bütilbenzil)benzimidazol, 2f



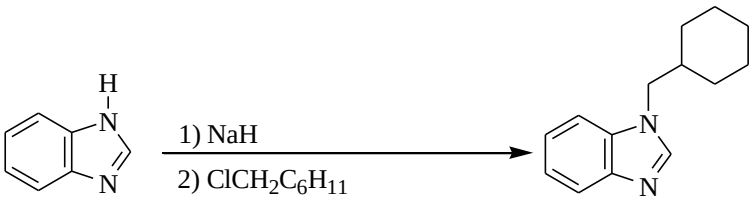
Hekzan ile yıkanıp kurutulan sodyum hidrür (1.2 g, 50 mmol) bir şilenke konuldu. Üzerine THF (50 mL) eklendi ve oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Karışım üzerine benzimidazol (5.90 g, 50 mmol) azar azar ilave edildi. Çözeltiye 3,5-di-*ter*-bütilbenzilklorür (15.58 g, 55 mmol) eklendi. Oluşan çözelti bir gece oda sıcaklığında, 3 saat su banyosunda karıştırıldı. Çözelti soğutuldu ve THF vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen katı üzerine diklormetan (40 mL) ilave edildi ve filtreden süzüldü. Ham ürün DCM/Et_2O karışımında kristallendirildi. Verim: 9.27 g; % 58.

2.1.1.13 *N*-(3,4,5-Trimetoksibenzoil)benzimidazol, 2g



Hekzan ile yıkanıp kurutulan sodyum hidrür (1.2 g, 50 mmol) bir şilenke konuldu. Üzerine THF (50 mL) eklendi ve oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Karışım üzerine benzimidazol (5.90 g, 50 mmol) azar azar ilave edildi. Çözeltiye 3,4,5-trimetoksibenzoilklorür (12.68 g, 55 mmol) eklendi. Oluşan çözelti bir gece oda sıcaklığında, 3 saat su banyosunda karıştırıldı. Çözelti soğutuldu ve THF vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen katı üzerine diklormetan (40 mL) ilave edildi ve filtreden süzüldü. Ham ürün DCM/Et_2O karışımında kristallendirildi. Verim: 9.00 g; % 60.

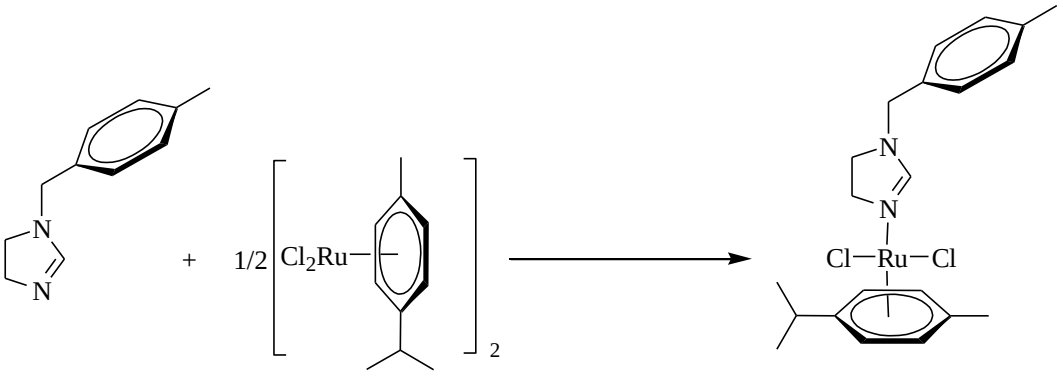
2.1.1.14 *N*-(Siklohekzil)benzimidazol, 2h



Hekzan ile yıkanıp kurutulan sodyum hidrür (1.2 g, 50 mmol) bir şilenke konuldu. Üzerine THF (50 mL) eklendi ve oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Karışım üzerine benzimidazol (5.90 g, 50 mmol) azar azar ilave edildi. Çözeltiye siklohekzilklorür (6.52 g, 55 mmol) eklendi. Oluşan çözelti bir gece oda sıcaklığında, 3 saat su banyosunda karıştırıldı. Çözelti soğutuldu ve THF vakumda uzaklaştırıldı. Elde edilen katı üzerine diklormetan (40 mL) ilave edildi ve filtreden süzüldü. Ham ürün DCM/Et_2O karışımında kristallendirildi. Verim: 6.75 g; % 63.

2.1.2 Azol Komplekslerinin Sentezi

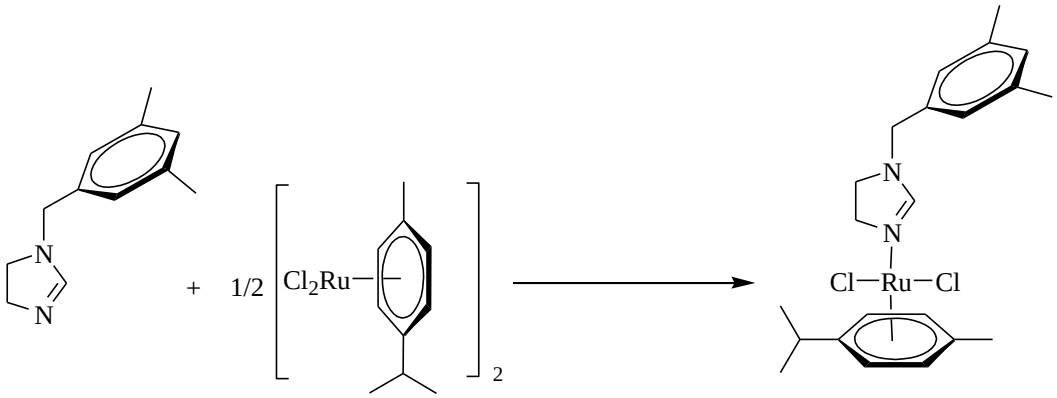
2.1.2.1 Dikloro-(*N*-(4-metilbenzil)imidazolin)-(*p*-simen)rutenyum(II), 3



3

N-(4-Metilbenzil)imidazolin (0,17 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve çözeltiye $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi (0,31 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluen sıcaklığında 4 saat kaynatıldı. Çözücünün tamamı vakumda uzaklaştırılıp ham ürün eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklormetan/eter (1:4) ortamında kristallendirildi. Verim: 0,46 g; % 90, Element analizi (%): Hesaplanan: C: 54.11, H: 6.71, N:5.49; Bulunan: C: 54.08, H: 6.70, N: 5.53

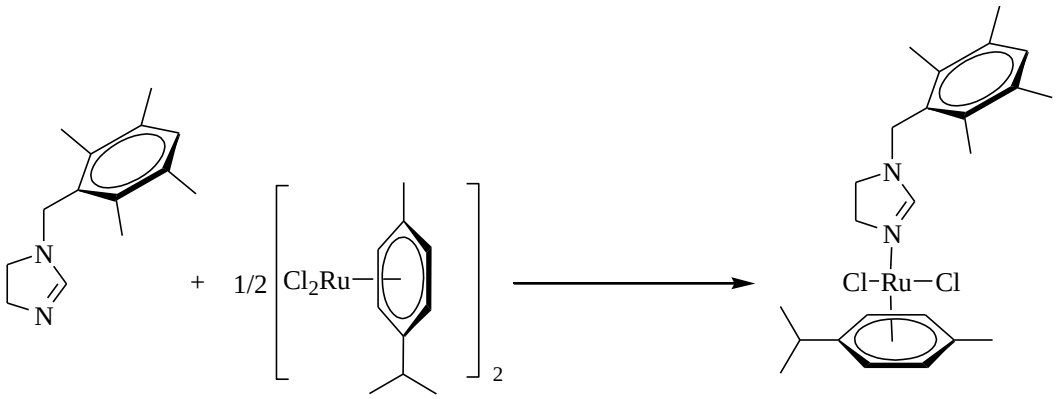
2.1.2.2 Dikloro-(*N*-(3,5-dimetilbenzil)imidazolin)-(*p*-simen)rutenyum(II), 4



4

N-(3,5-Dimetilbenzil)imidazolin (0,18 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve çözeltiye $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi (0,31 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluen sıcaklığında 4 saat kaynatıldı. Çözücünün tamamı vakumda uzaklaştırılıp ham ürün eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklormetan/eter (1:4) ortamında kristallendirildi. Verim: 0,44 g; % 85, Element analizi (%): Hesaplanan: C: 54.96, H: 6.92, N:5.34; Bulunan: C: 54.91, H: 6.93, N: 6.96.

2.1.2.3 Dikloro-(*N*-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)imidazolin)-(*p*-simen) rutenyum(II) , 5

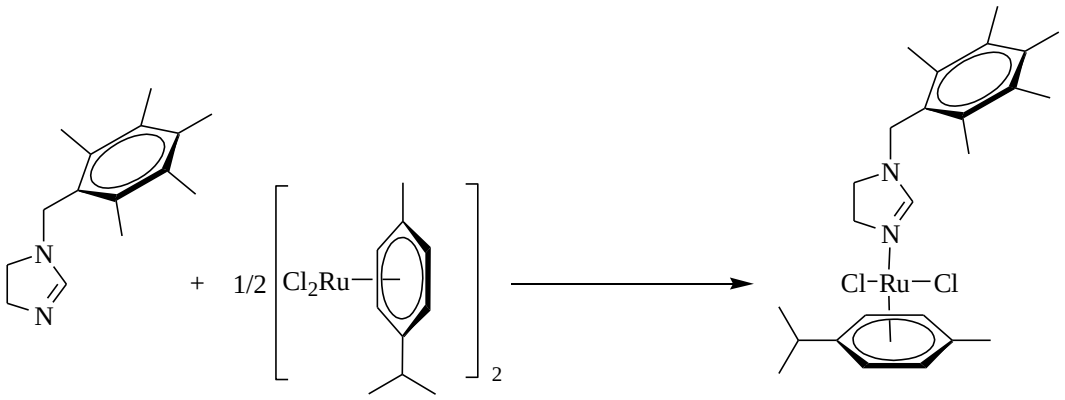


5

N-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)imidazolin (0,22 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve çözeltiye $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi (0,31 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluen sıcaklığında 4 saat kaynatıldı. Çözücünün tamamı vakumda uzaklaştırılıp ham ürün eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklormetan/eter (1:4)

ortamında kristallendirildi. Verim: 0,50 g; % 91, Element analizi (%): Hesaplanan: C: 56.51, H: 7.30, N:5.07; Bulunan: C: 54.55, H: 7.27 N: 5.02.

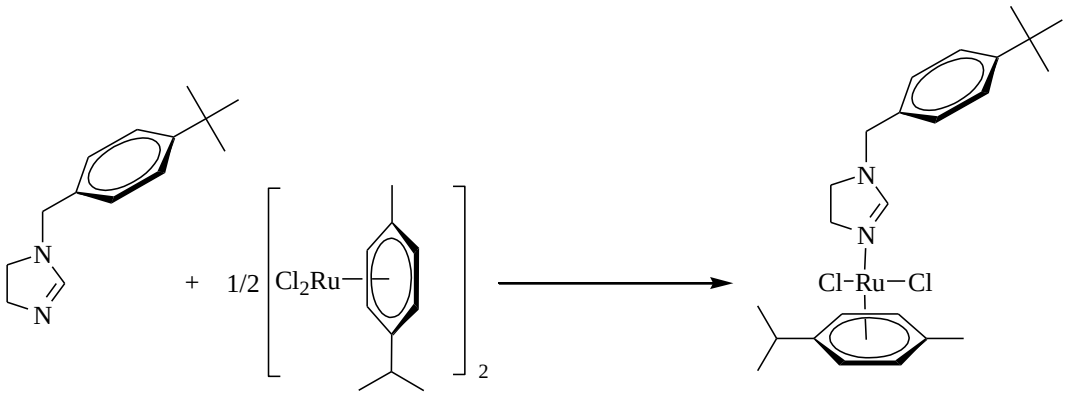
2.1.2.4 Dikloro-(*N*-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)imidazolin)-(*p*-simen) rutenyum(II), 6



6

N-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)imidazolin (0,23 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve çözeltiye $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi (0,31 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluen sıcaklığında 4 saat kaynatıldı. Çözücünün tamamı vakumda uzaklaştırılıp turuncu renkteki ham ürün eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklormetan/eter (1:4) ortamında kristallendirildi. Verim: 0,51 g; % 90, Element analizi (%): Hesaplanan: C: 57.23, H: 7.47, N: 4.94; Bulunan: C: 57.18, H: 7.51, N: 4.91.

2.1.2.5 Dikloro-(*N*-(4-*ter*-bütilbenzil)imidazolin)-(*p*-simen)rutenyum(II), 7

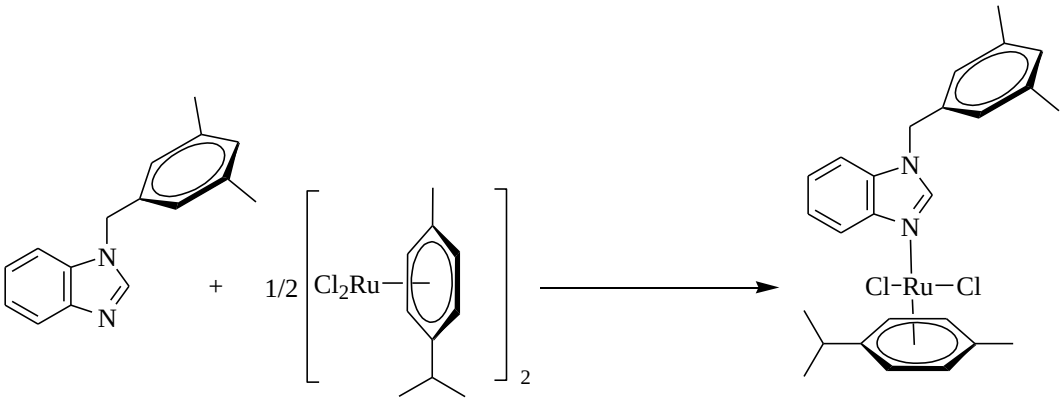


7

N-(4-t*er*-Bütilbenzil)imidazolin (0,22 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL)

çözüldü ve çözeltiye $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi (0,31 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluen sıcaklığında 4 saat kaynatıldı. Çözücünün tamamı vakumda uzaklaştırılıp turuncu renkteki ham ürün eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklormetan/eter (1:4) ortamında kristallendirildi. Verim: 0,48 g; % 87, Element analizi (%): Hesaplanan: C: 56.51, H: 7.30, N: 5.07; Bulunan: C: 56.46, H: 7.37, N: 5.11.

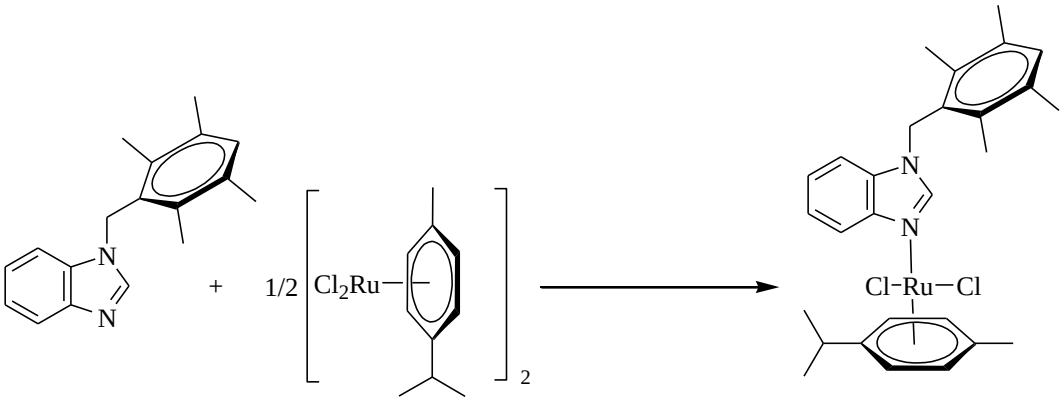
2.1.2.6 Dikloro-(*N*-(3,5-dimetilbenzil)benzimidazol)-(*p*-simen)rutenyum(II), 8



8

N-(3,5-Dimetilbenzil)benzimidazol (0,24 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve çözeltiye $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi (0,31 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluen sıcaklığında 4 saat reflux kaynatıldı. Çözücünün tamamı vakumda uzaklaştırılıp turuncu renkteki ham ürün eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklormetan/eter (1:4) ortamında kristallendirildi. Verim: 0,50 g; % 88, Element analizi (%): Hesaplanan: C: 58.73, H: 6.34, N: 4.89; Bulunan: C: 58.66, H: 6.28, N: 4.91.

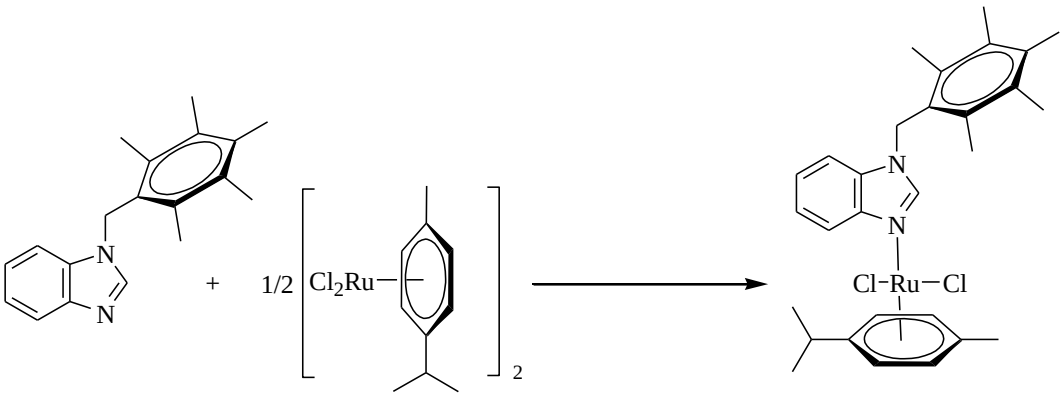
2.1.2.7 Dikloro-(*N*-(2,3,5,6-tetrametilbenzil)benzimidazol)-(*p*-simen) rutenyum(II), 9



9

N-(2,3,5,6-Tetrametilbenzil)benzimidazol (0,26 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve çözeltiye $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi (0,31 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluen sıcaklığında 4 saat kaynatıldı. Çözücünün tamamı vakumda uzaklaştırılıp turuncu renkteki ham ürün eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklormetan/eter (1:4) ortamında kristallendirildi. Verim: 0,51 g; % 85, Element analizi (%): Hesaplanan: C: 59.99, H: 6.71, N: 4.66; Bulunan: C: 59.96, H: 6.68, N: 4.71.

2.1.2.8 Dikloro-(*N*-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)benzimidazol)-(*p*-simen) rutenyum(II), 10

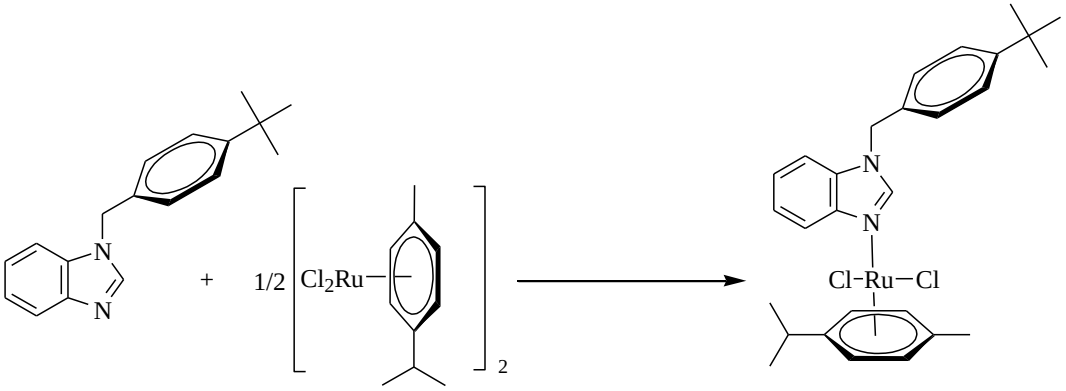


10

N-(2,3,4,5,6-Pentametilbenzil)benzimidazol (0,29 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve çözeltiye $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi (0,31 g; 0,5

mmol) ilave edildi. Toluen sıcaklığında 4 saat kaynatıldı. Çözücünün tamamı vakumda uzaklaştırılıp turuncu renkteki ham ürün eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklormetan/eter (1:4) ortamında kristallendirildi. Verim: 0,55 g; % 89, Element analizi (%): Hesaplanan: C: 60.58, H: 6.89, N: 4.56; Bulunan: C: 60.53, H: 6.92, N: 4.52.

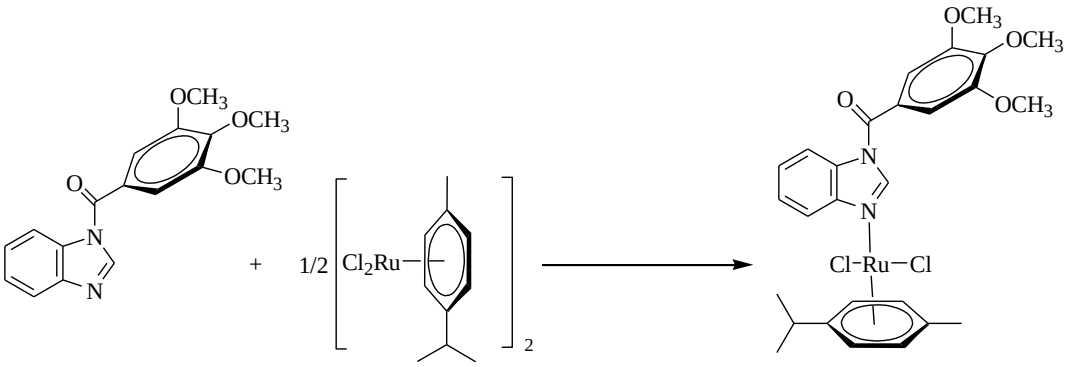
2.1.2.9 Dikloro-(*N*-(4-*ter*-bütilbenzil)benzimidazol)-(*p*-simen)rutenyum(II), 11



11

N-(4-*ter*-Bütilbenzil)benzimidazol (0,26 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve çözeltiye $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi (0,31 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluen sıcaklığında 4 kaynatıldı. Çözücünün tamamı vakumda uzaklaştırılıp turuncu renkteki ham ürün eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklormetan/eter (1:4) ortamında kristallendirildi. Verim: 0,54 g; % 90, Element analizi (%): Hesaplanan: C: 59.99, H: 6.71, N: 4.66; Bulunan: C: 59.95, H: 6.68, N: 4.69.

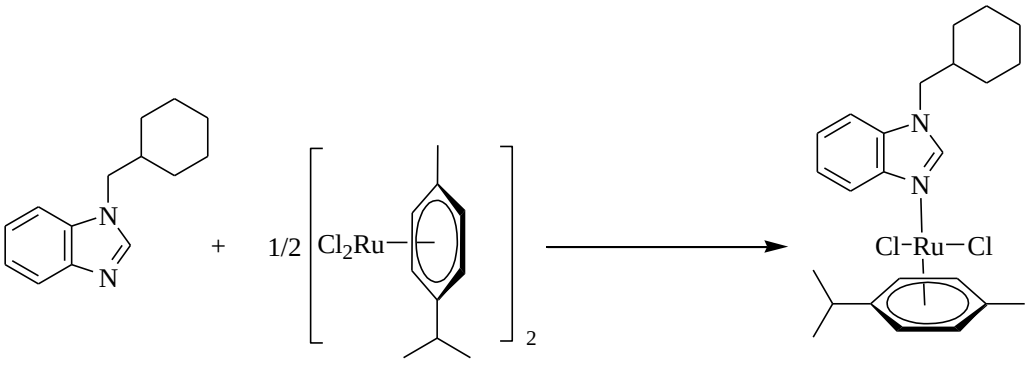
2.1.2.10 Dikloro-(*N*-(3,4,5-trimetoksibenzoil)benzimidazol)-(*p*-simen) rutenyum(II), 12



12

N-(3,4,5-Trimetoksibenzoil)benzimidazol (0,31 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve çözeltiye $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi (0,31 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluen sıcaklığında 4 saat kaynatıldı. Çözücünün tamamı vakumda uzaklaştırılıp turuncu renkteki ham ürün eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklormetan/eter (1:4) ortamında kristallendirildi. Verim: 0,54 g; % 84, Element analizi (%): Hesaplanan: C: 53.70, H: 5.59, N: 4.32; Bulunan: C: 53.66, H: 5.56, N: 4.36.

2.1.2.11 Dikloro-(*N*-siklohekzilbenzimidazol)-(*p*-simen)rutenyum(II), 13

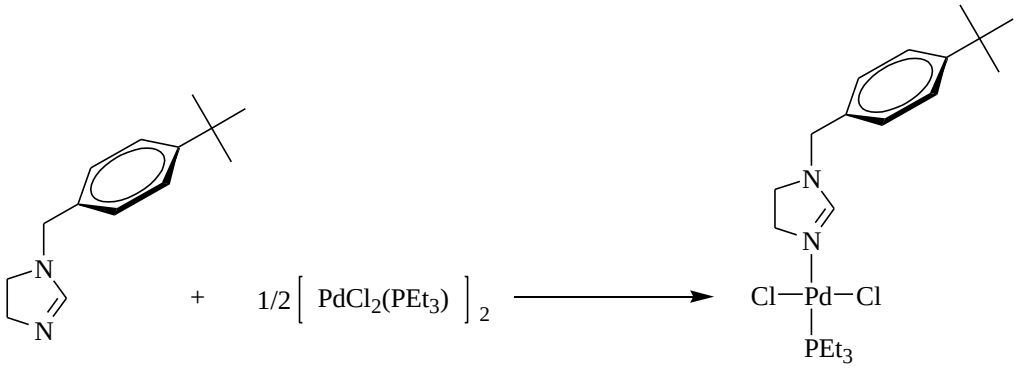


13

N-Siklohekzilbenzimidazol (0,21 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve çözeltiye $[RuCl_2(p\text{-simen})]_2$ kompleksi (0,31 g; 0,5 mmol) ilave edildi.

Toluen sıcaklığında 4 saat kaynatıldı. Çözücünün tamamı vakumda uzaklaştırılıp turuncu renkteki ham ürün eterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Diklormetan/eter (1:4) ortamında kristallendirildi. Verim: 0,45 g; % 82, Element analizi (%): Hesaplanan: C: 56.72, H: 6.96, N: 5.09; Bulunan: C: 56.68, H: 7.04, N: 5.03.

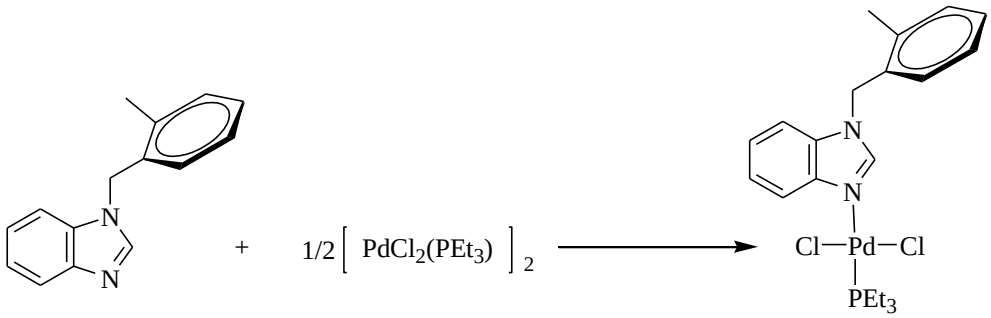
2.1.2.12 Dikloro-trietilfosfin-(*N*-(4-*ter*-bütilbenzil)imidazolin)palladyum(II), 14



14

N-(4-*ter*-Bütilbenzil)imidazolin (0,22 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve çözeltiye $[PdCl_2(PEt_3)]_2$ kompleksi (0,29 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluen sıcaklığında 4 saat kaynatıldı. Çözücünün tamamı vakumda uzaklaştırılıp sarı renkteki ham ürün diklormetan/eter (1:4) ortamında kristallendirildi. Verim: 0,43; %84, Element analizi (%): Hesaplanan: C: 46.93, H: 6.89, N: 5.47; Bulunan: C: 46.88, H: 6.93, N: 5.39.

2.1.2.13 Dikloro-trietilfosfin-(*N*-(2-metilbenzil)benzimidazol)palladyum(II), 15

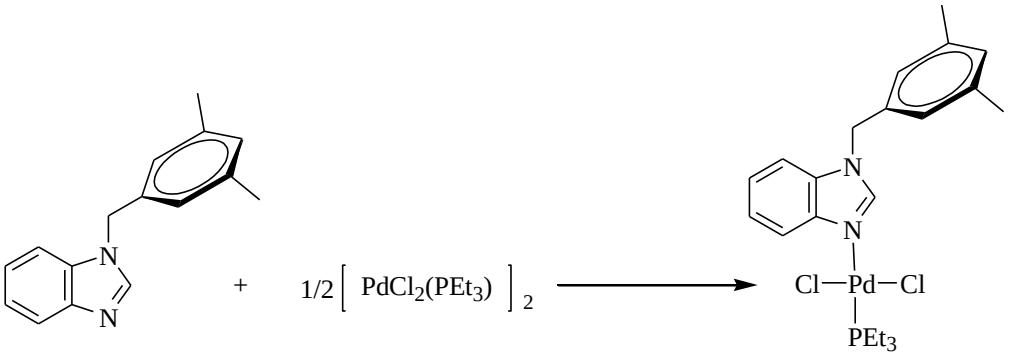


15

N-(2-Metilbenzil)benzimidazol (0,22 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL)

çözüldü ve çözeltiye $[PdCl_2(PEt_3)]_2$ kompleksi (0,29 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluen sıcaklığında 4 saat kaynatıldı. Çözücünün tamamı vakumda uzaklaştırılıp sarı renkteki ham ürün diklormetan/eter (1:4) ortamında kristallendirildi. Verim: 0,42; %82, Element analizi (%): Hesaplanan: C: 48.71, H: 5.65, N: 5.41; Bulunan: C: 48.66, H: 5.69, N: 5.38.

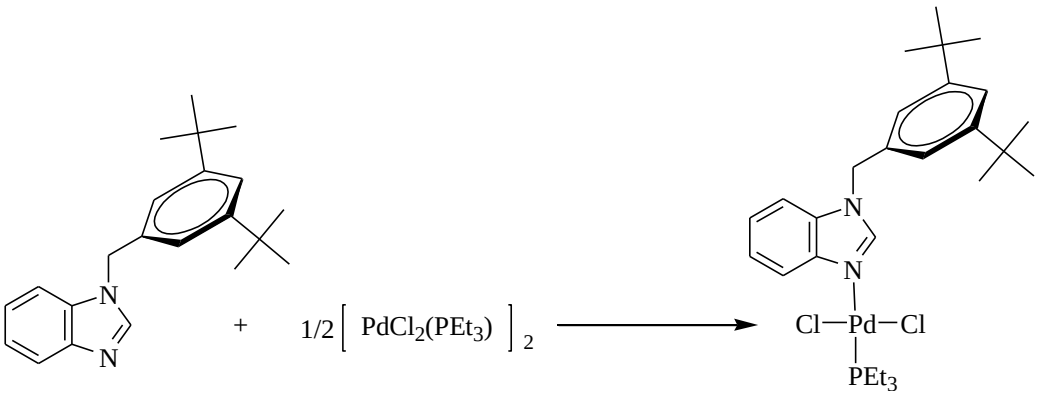
2.1.2.14 Dikloro-trietilfosfin-(*N*-(3-5-dimetilbenzil)benzimidazol) palladyum(II), 16



16

N-(3,5-Dimetilbenzil)benzimidazol (0,24 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve çözeltiye $[PdCl_2(PEt_3)]_2$ kompleksi (0,29 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluen sıcaklığında 4 saat kaynatıldı. Çözücünün tamamı vakumda uzaklaştırılıp sarı renkteki ham ürün diklormetan/eter (1:4) ortamında kristallendirildi. Verim: 0,45; %85, Element analizi (%): Hesaplanan: C: 49.69, H: 5.88, N: 5.27; Bulunan: C: 49.62, H: 5.80, N: 5.36.

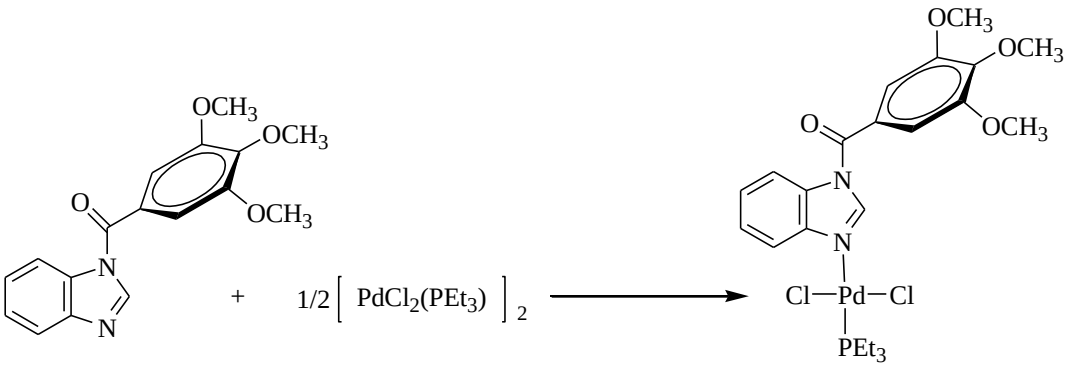
2.1.2.15 Dikloro-trietilfosfin-(*N*-(3-5-di-*ter*-bütilbenzil)benzimidazol) palladyum(II), 17



17

N-(3,5-Di-*ter*-bütilbenzil)benzimidazol (0,32 g; 1,00 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü ve çözeltiye $[PdCl_2(PEt_3)]_2$ kompleksi (0,29 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluen sıcaklığında 4 saat kaynatıldı. Çözücünün tamamı vakumda uzaklaştırılıp sarı renkteki ham ürün diklormetan/eter (1:4) ortamında kristallendirildi. Verim: 0,48; %78, Element analizi (%): Hesaplanan: C: 54.60, H: 7.04, N: 4.55; Bulunan: C: 54.54, H: 7.01, N: 4.61.

2.1.2.16 Dikloro-trietilfosfin-(*N*-(3,4,5-trimetoksibenzoil)benzimidazol) palladyum(II), 18

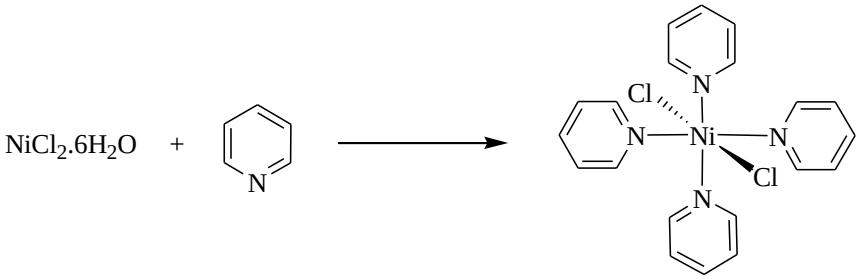


18

N-(3,4,5-Trimetoksibenzoil)benzimidazol (0,31 g; 1,00 mmol) kuru toluende

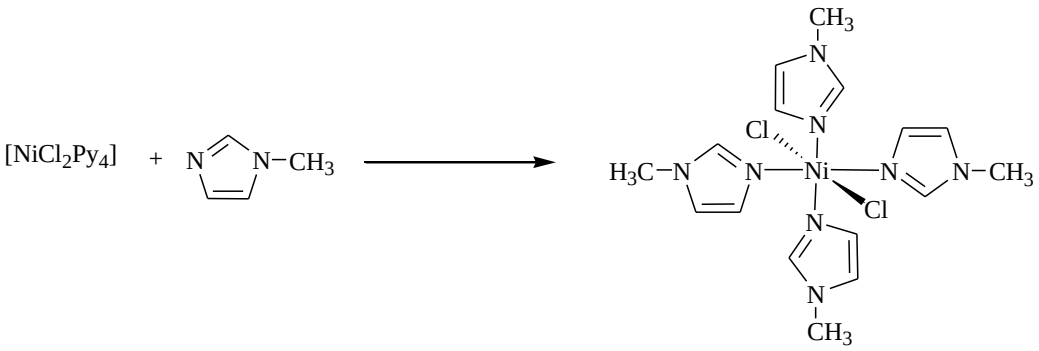
(10 mL) çözüldü ve çözeltiye $[PdCl_2(PEt_3)]_2$ kompleksi (0,29 g; 0,5 mmol) ilave edildi. Toluen sıcaklığında 4 saat kaynatıldı. Çözücünün tamamı vakumda uzaklaştırılıp sarı renkteki ham ürün diklormetan/eter (1:4) ortamında kristallendirildi. Verim: 0,51; %79, Element analizi (%): Hesaplanan: C: 45.45, H: 5.14, N: 4.61; Bulunan: C: 45.41, H: 5.19, N: 4.58.

2.1.2.17 Diklorotetrapiridinnikel(II)



$NiCl_2.6H_2O$ (1 g, 4.21 mmol) ve piridin (10 mL, 124 mmol) etil alkolde (20 mL) çözüldü. Karışıma çökelme görülmeyecek şekilde damla damla HCl (% 1) eklendi. Karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Çözücü evapore edildi. Katı dietileter (2x10 mL) ile yıkandı. Elde edilen mavi katı vakum altında kurutuldu. Verim: 1.7 g ; % 88.

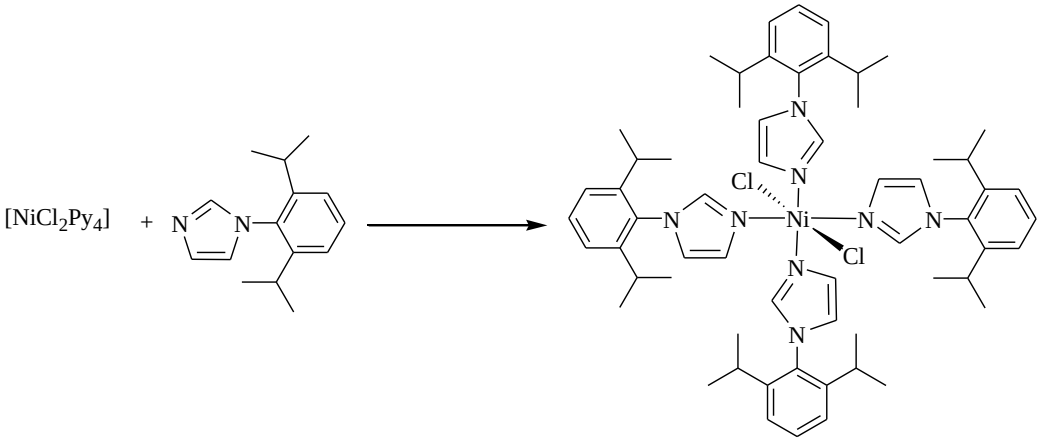
2.1.2.18 Trans-diklorido-tetrakis-(*N*-metil-imidazol)nikel(II), 19



19

Azot gazı altında, bir şilenk içerisinde ticari olarak satın alınan metilimidazol (82.1 mg ; 1.00 mmol) ve [Nipy$_4$Cl$_2$] (100.5 mg ; 0.25 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü. Reaksiyon karışımı toluen sıcaklığında 20 saat refluks edildi. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, elde edilen gri çözelti selit üzerinden süzüldü. Çözücü vakumlandı ve mavi-yeşil ürün elde edildi. Ham ürün diklormetan / hekzan ortamında kristallendirildi. Verim: 86 mg ; %75, Elementel analizi (%) : Hesaplanan: C: 41.96; H: 5.28; N: 24.46. Bulunan: C: 42.05; H: 5.11; N: 24.37.

2.1.2.19 Trans-diklorido-tetrakis-((N-(2,6-diisopropilfenil)-imidazol)nikel(II), 20



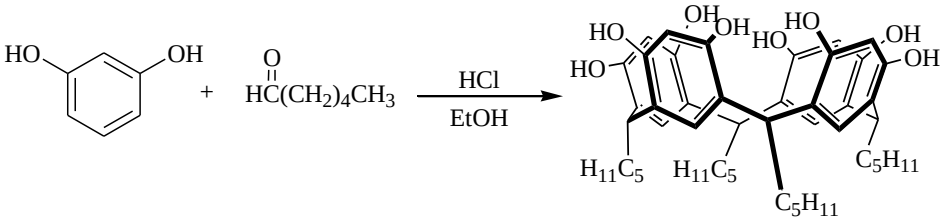
20

Azot gazı altında, bir şilenk içerisinde 1-(2,6-diizopropilfenil)imidazol (228.2. mg ; 1.00 mmol) ve [Nipy$_4$Cl$_2$] (100.5 mg ; 0.25 mmol) kuru toluende (10 mL) çözüldü. Reaksiyon karışımı toluen sıcaklığında 20 saat refluks edildi. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, elde edilen gri çözelti selit üzerinden süzüldü. Çözücü vakumlandı ve mavi-yeşil ürün elde edildi. Ham ürün diklormetan/hekzan ortamında kristallendirildi. Verim: 203 mg ; % 78, Element analizi (%) : Hesaplanan: C: 69.10; H: 7.73; N: 10.74. Bulunan: C: 69.03; H: 7.80; N: 10.72, MS (ESI-TOF): m/z = 777.42 [M - $C_{15}H_{20}N_2$ - Cl]$^+$, 549.27 [M - $C_{30}H_{40}N_4$ - Cl]$^+$ ve 485.34 [M - 2 Cl]$^{2+}$ (beklenen izotopik profil).

2.2 Yeni *N*-Heterosiklik Karben Öncüleri Ve Pd(II) Kompleksleri

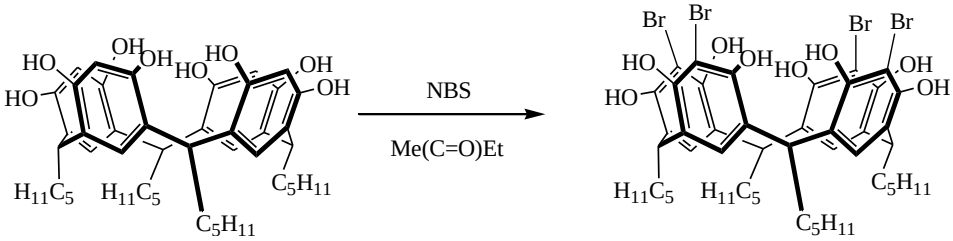
2.2.1 *N*-Heterosiklik Karben Öncülerinin Sentezi

2.2.1.1 Tetrapentil-sübstitüye Resorsin[4]aren



Bir balon içerisinde resorsinol (42.88 g, 0.39 mol) etil alkol (80 mL) içinde çözüldü. 80 mL hidroklorik asit çözeltisi (39 mL %37'lik HCl/ 80 mL saf su) eklendi ve 30 dakika karıştırıldı. Karışım buz banyosunda iken ayırma hunisi ile damla damla hekzanal (38.96 g, 0.39 mol) eklendi ve 1 saat karıştırıldı. Daha sonra 1 gece 65 ^{o}C de refluks edildi. Oluşan turuncu çökelek süzüldü, saf suyla yıkandı ve vakumda kurutuldu. Çökelek, THF (300 mL) içinde çözüldü, çözünmeyen katılar süzülerek ayrıldı. Berrak çözelti, doygun NaCl çözeltisi (3x100 mL) ile yıkandı. Organik faz ayrıldı ve sulu faz diklormetan (3x100 mL) ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirilerek tüm çözücü evapore edildi ve turuncu katı elde edildi. Verim: 72 g, % 89.

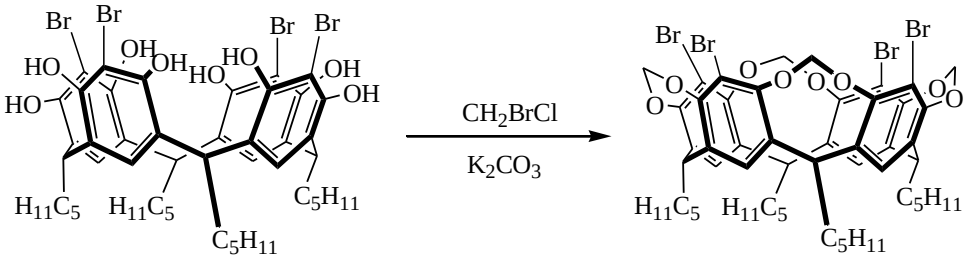
2.2.1.2 5,11,17,23-Tetrabromo Resorsin[4]aren



Bir balonda, tetrapentil-sübstitüye resorsinaren (20 g, 0.026 mol) ve N-bromosüksinimid (20.7 g, 0.116 mol) n-bütanon (60 mL) içerisnde çözüldü ve 1

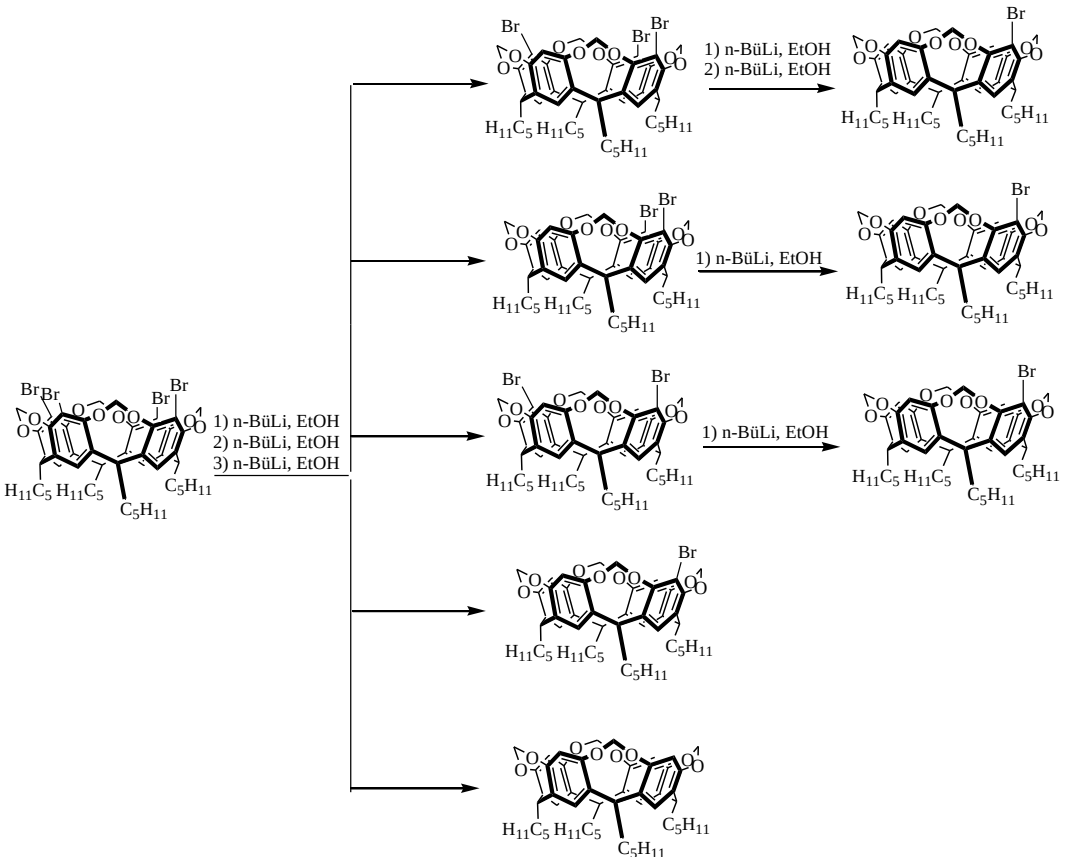
gece oda sıcaklığında karıştı. Beyaz çökelek süzüldü ve soğuk *n*-bütanon (20 mL) ile yıkandı. Beyaz katı, sokslet ile kloroform çözüsünde 3 gece saflaştırıldı. Elde edilen ürün oda sıcaklığında kurutuldu. Verim: 24 g, % 85.

2.2.1.3 5,11,17,23-Tetrabromo-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetra-pentil-resorsin[4]aren



İnert ortamda, bir balonda 5,11,17,23-tetrabromo resorsin[4]aren (35.2 g, 0.0324 mol), K_2CO_3 (76.25 g, 0.552 mol) ve $BrCH_2Cl$ (29.82 mL, 0.454 mol), DMF(300 mL) içinde çözüldü. Karışım 65 ^oC de 24 saat karıştırıldı. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra yine $BrCH_2Cl$ (4.26 mL, 0.065 mol) eklendi ve yine 65 ^oC de 24 saat karıştırıldı. Tüm çözücü evapore edildi ve elde edilen katı diklormetanda (500 mL) çözüldü. Çözelti, 250 mL su ile yıkandı ve organik faz ayrıldı. Sulu faz diklormetan (2x100 mL) ile ekstrakte edildi ve tüm organik fazlar birleştirildi. Organik faz HCl çözeltisi (1M, 2x200 mL) ile ve sonra saf su ile yıkandı. Elde edilen çözelti Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu ve çözücü evapore edildi. Ham ürün flash kromatografisi ile saflaştırıldı. (DCM/Petrol Eteri, 25:75, *v*/*v*). Verim: 31 g, % 85.

2.2.1.4 Monobromo-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetra-pentil-resorsin[4]aren

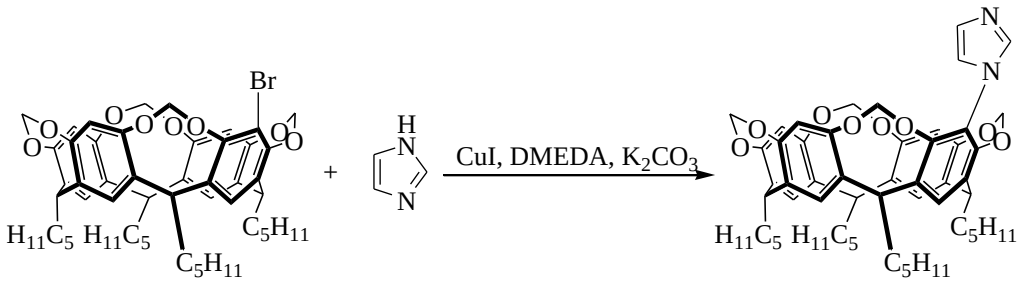


İnert ortamda bir şilenk balonda, THF içerisinde (100 mL), 5,11,17,23-Tetrabromo-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetra-pentil-resorsin[4]aren (4.236 g, 3.74 mmol) çözüldü. Balon kuru buz banyosuna konuldu ve damla damla n-BüLi (2,57 mL, 4.11 mmol, hekzan içerisinde ve 1.6 M derişiminde) eklendi ve 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra etil alkol (0.24 mL) eklendi ve 15 dakika karıştırıldı. Tekrar damla damla n-BüLi (2,57 mL, 4.11 mmol, hekzan içerisinde ve 1.6 M derişiminde) eklendi, 30 dakika karıştırıldı, etil alkol eklendi ve 15 dakika karıştırldı. 3. defa aynı işlem yapıldı ve etil alkol (3 mL) eklendi ve 15 dakika karıştırıldı. Çözelti oda sıcaklığına getirildi, 15 dakika daha karıştırıldı, doygun NaCl çözeltisi (2x100 mL) ile yıkandı ve Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Çözücü evapore edildi ve Elde edilen katı flash kromatografisi ile saflaştırıldı. (DCM/Petrol Eteri, 30:70, *v*/*v*).

Polaritelerine göre tetrabromo, tribromo, dibromo(1,2-dibromo ve 1,3-dibromo) ve bir sonraki aşama için kullanılacak monobromo ve bromsuz resorsinaren ürünleri sırasıyla % 2, % 7, % 45, % 35 ve % 2 verimlerle elde edildi.

Elde edilen tribromo ürünü yukarıdaki gibi iki defa *n*-BüLi ile ve dibromoürünleri bir defa n-BüLi ile etkileştirildi. Yukarıdaki işemler yapılarak yine flash kromatografisi ile saflaştırılma işlemi yapıldı. (DCM/Petrol Eteri, 30:70, *v*/*v*). Ve toplamda % 70 verimle monobromo ürünü elde edildi.

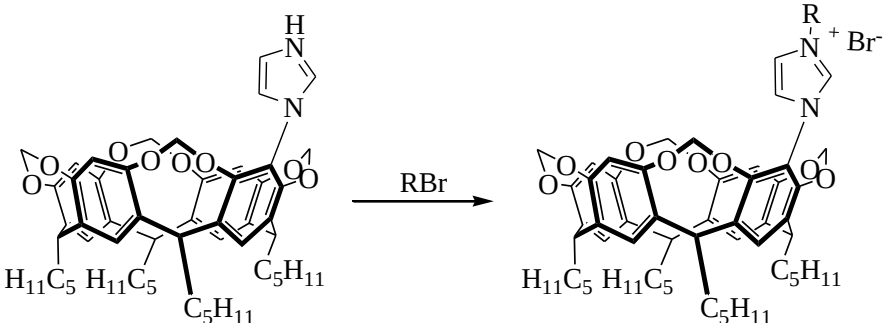
2.2.1.5 5-*N*-imidazolil-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetra-pentil-resorsin[4]aren, 21



21

Monobromo-resorsinaren (1 g, 1.12 mmol), imidazol (114 mg, 1.67 mmol), K_2CO_3 (385 mg, 2.79 mmol), DMEDA (74 mg, 0.84 mmol) DMF (20 mL) içinde çözüldü. Karışıma CuI (159 mg, 0.84 mmol) eklendi ve son karışım 140 ^oC de 7 gün karıştı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, su (50 mL) ve $CHCl_3$ (50 mL) eklendi. Organik faz ayrıldı ve sulu faz $CHCl_3$ ile (3x50 mL) eksrakte edildi. Birleştirilen organik fazlar 0.2 N EDTA-Na (3x50 mL) ile yıkandı. Ayrılan organik faz Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu ve çözücü evapore edildi. Ham ürün flash kromatografisi ile saflaştırıldı (MeOH/CH_2Cl_2, 4:96, *v*/*v*). Verim: 0.73 g, % 75, Element analizi (%): Hesaplanan: C: 74.80, H: 7.53, N: 3.17; Bulunan: C: 74.85, H: 7.48, N: 3.09, MS (ESI-TOF): *m*/*z*: 883.49 $[M + H]^+$ (beklenen izotopik profil).

2.2.1.6 *N*-(3-Alkilimidazolyum-1-il)-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilen dioksi-2,8,14,20-tetra-pentil-resorsin[4]aren bromür, 22 ve 23



R = propil **22**

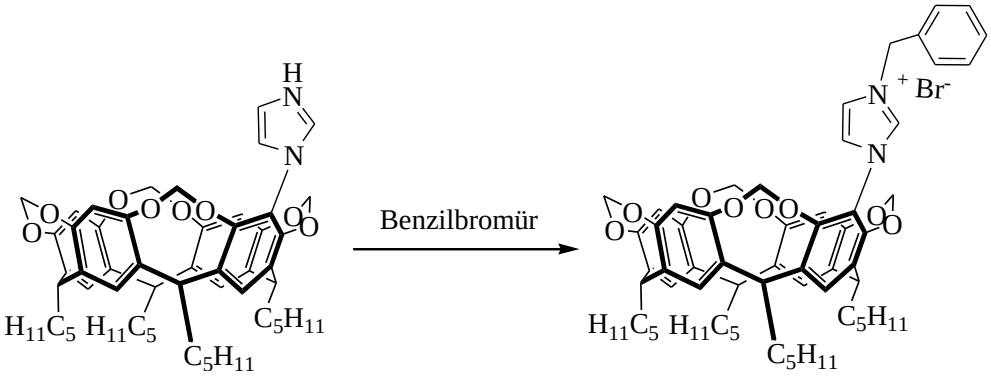
izopropil **23**

Kavitant **21** (0.5 g, 0.57 mmol) ve alkilbromür (0.102 g, 0.59 mmol) $CHCl_3$ (15 mL) içinde çözüldü. Reaksiyon karışımı 5 gün refluks edildi. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, çözücü vakum altında evapore edildi. Ham ürün pentan ile yıkandı ve diklormetan / izopropil eter karışımında kristallendirildi.

22 için, Verim: 0.375 g; % 66, Element analizi (%): Hesaplanan : C: 69.24, H: 7.31, N: 2.78; Bulunan: C: 69.31, H: 7.45, N: 2.87, MS (ESI-TOF): *m*/*z*: 925.52 $[M - Br]^+$ (beklenen izotopik profil).

23 için, Verim: 0.270 g; % 47, Element analizi (%): Hesaplanan : C: 69.24, H: 7.31, N: 2.78; Bulunan: C: 69.35, H: 7.43, N: 2.73, MS (ESI-TOF): *m*/*z*: 925.52 $[M - Br]^+$ (beklenen izotopik profil).

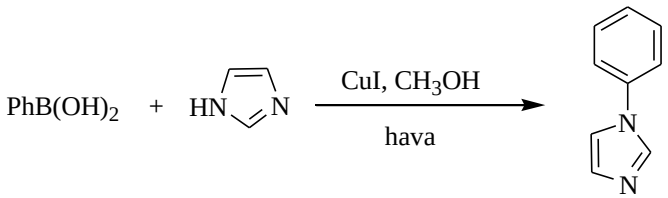
2.2.1.7 5-*N*-(3-Benzilimidazolyum-1-il)-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilen dioksi-2,8,14,20-tetra-pentil-resorsin[4]aren bromür, 24



24

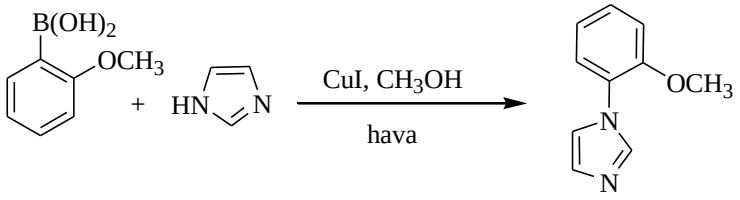
Kavitant **21** (0.5 g, 0.57 mmol) ve benzil bromür (0.102 g, 0.59 mmol) CHCl (15 mL) içinde çözüldü. Reaksiyon karışımı 5 gün refluks edildi Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, çözücü vakum altında evapore edildi. Ham ürün pentan ile yıkandı ve diklormetan / izopropil eter karışımında kristallendirildi. Verim: 0.335 g, % 56, Element analizi (%): Hesaplanan: C: 70.64, H: 6.98, N: 2.66; Bulunan: C: 70.71, H: 7.06, N: 2.59, MS (ESI-TOF): *m*/*z*: 973.55 $[M - Br]^+$ (beklenen izotopik profil).

2.2.1.8 1-Fenilimidazol



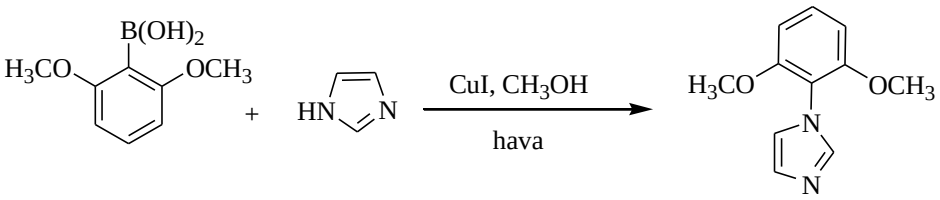
Bir balonda, fenilboronik asit (1 g, 8.2 mmol), imidazol (0.67 g, 9.8 mmol), ve CuI (78 mg, 0.41 mmol, % 5 mol) metanol (50 mL) içinde çözüldü. Geri soğutucunun ağzı havaya açık olacak şekilden 3 saat refluks edildi. Tüm çözgen evapore edildi. Diklormetan (70 mL) eklenip selit üzerinden süzüldü. Çözücü evapore edildi ve sarı renkli sıvı madde elde edildi. Ham ürün flash kromatografisi ile saflaştırıldı ($EtOH/CH_2Cl_2$, 10:90, *v*/*v*) [103]. Verim: 0.3 g, % 51.

2.2.1.9 1-(2-Metoksifenil)imidazol



2-Metoksifenilboronik asit (1 g, 6.5 mmol), imidazol (0.53 g, 7.8 mmol), ve CuI (62 mg, 0.32 mmol, % 5 mol) metanol (50 mL) içinde çözüldü. Geri soğutucunun ağzı havaya açık olacak şekilden 5 saat refluks edildi. Tüm çözgen evapore edildi. Diklormetan (70 mL) eklenip selit üzerinden süzüldü. Çözücü evapore edildi ve sarı renkli sıvı madde elde edildi. Ham ürün flash kromatografisi ile saflaştırıldı (Etilasetat) [103]. Verim: 0.48 g, % 42.

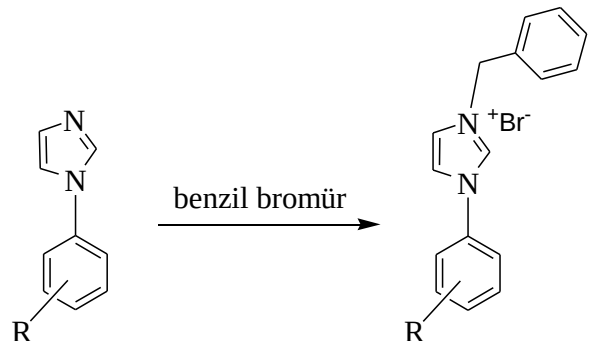
2.2.1.10 1-(2,6-Dimetoksifenil)imidazol, 25



25

2,6-Dimetoksifenilboronik asit (1 g, 5.5 mmol), imidazol (0.45 g, 6.6 mmol) ve CuI (52 mg, 0.27 mmol, % 5 mol) metanol (50 mL) içinde çözüldü. Geri soğutucunun ağzı havaya açık olacak şekilde 1 gece refluks edildi. Tüm çözgen evapore edildi. Diklormetan (70 mL) eklenip selit üzerinden süzüldü. Çözücü evapore edildi ve sarı renkli sıvı madde elde edildi. Ham ürün flash kromatografisi ile saflaştırıldı (Etilasetat). Verim: 0.29 g, % 26, Element analizi (%): Hesaplanan: C: 64.69, H: 5.92, N: 13.7; Bulunan: C: 64.73, H: 5.87, N: 13.68.

2.2.1.11 1-Benzil-3-arilimidazol bromür, (26-28)



Ar = Ph **26**

2-MeO-C_6H_4 **27**

2,6-$(MeO)_2$-C_6H_3 **28**

1-Arilimidazol (3 mmol) ve benzil bromür (3 mmol) $CHCl_3$ (15 mL) içinde çözüldü. Reaksiyon karışımı 5 gün refluks edildi. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, çözücü vakum altında evapore edildi. Ham ürün dietileter ile yıkandı ve **26**-**28** tuzları elde edildi.

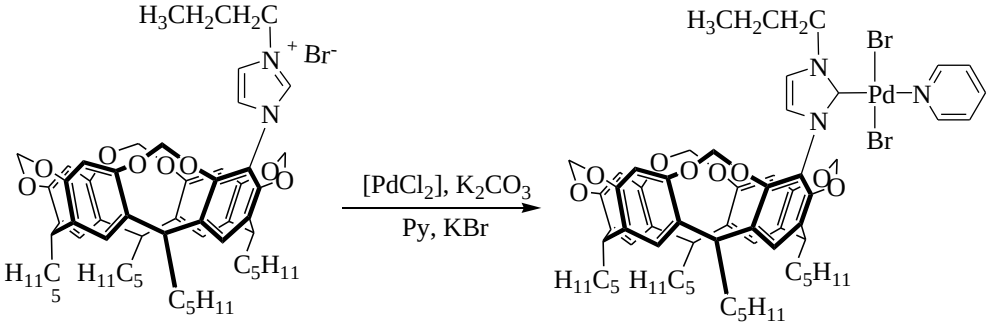
26 için, Verim: % 78, Element analizi (%) : Hesaplanan: C: 60.97, H: 4.80, N: 8.89 ; Bulunan: C: 61.08, H: 4.85, N: 8.76.

27 için,Verim: % 83, Element analizi (%) : Hesaplanan: C: 59.14, H: 4.96, N: 8.11; Bulunan: C: 59.25, H: 5.02, N: 8.08.

28 için, Verim: % 87, Element analizi (%) : Hesaplanan: C: 57.61, H: 5.10, N: 7.47 ; Bulunan: C: 57.65, H: 5.01, N: 7.5.

2.2.2 NHC Komplekslerinin Sentezi

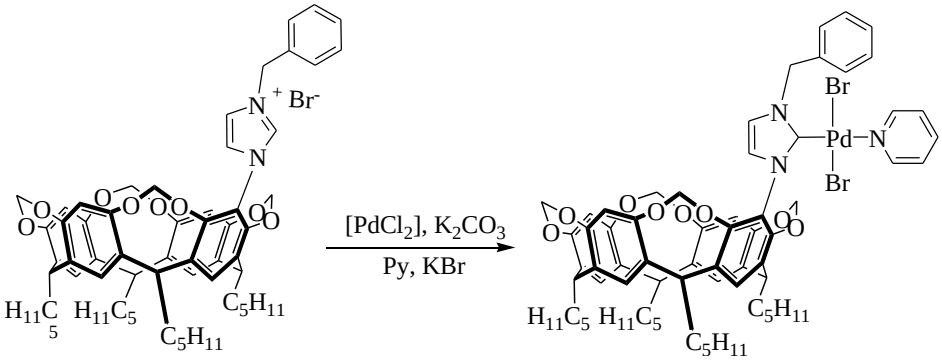
2.2.2.1 Dibromo-piridin-{5-(3-propilimidazol-2-iden-1-il)-4(24),6(10),12(16), 18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren} palladyum(II), 29



29

Azot gazı altında, bir şilenk içerisine K_2CO_3 (0.069 g, 0.5 mmol), [$PdCl_2$] (0.027 g, 0.15 mmol), imidazolyum tuzu **22** (0.1 g, 0.1 mmol), KBr (0.237 g, 2 mmol) ve piridin (3.5 mL) eklendi. Reaksiyon karışımı 80^oC de 17 saat karıştırıldı. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra selit üzerinden süzüldü. Süzüntü vakum altında deriştirildi ve flash kromatografisi ile saflaştırıldı (diklormetan) ve sarı renkli saf ürün elde edildi. Verim: % 71, Element analizi (%) : Hesaplanan: C: 59.56, H: 6.11, N: 3.31; Bulunan: C: 59.65, H: 6.20, N: 3.19.

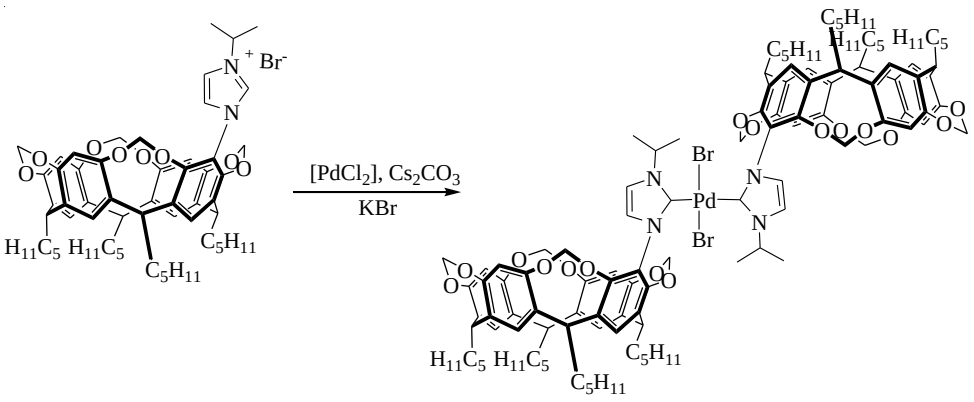
2.2.2.2 Dibromo-piridin-{5-(3-benzilimidazol-2-iden-1-il)-4(24),6(10),12(16), 18,(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren} palladyum(II), 30



30

Azot gazı altında, bir şilenk içerisine K_2CO_3 (0.069 g, 0.5 mmol), [$PdCl_2$] (0.027 g, 0.15 mmol), imidazolyum tuzu **24** (0.1 g, 0.1 mmol), KBr (0.237 g, 2 mmol) ve piridin (3.5 mL) eklendi. Reaksiyon karışımı 80^oC de 17 saat karıştırıldı. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra selit üzerinden süzüldü. Süzüntü vakum altında deriştirildi ve flash kromatografisi ile saflaştırıldı (Etil asetat/petrol eteri, 50:50, *v/v*) ve sarı renkli saf ürün elde edildi. Verim: % 75, Element analizi (%) : Hesaplanan: C: 61.03, H: 5.89, N: 3.1; Bulunan: C: 60.89, H: 6.02, N: 3.11.

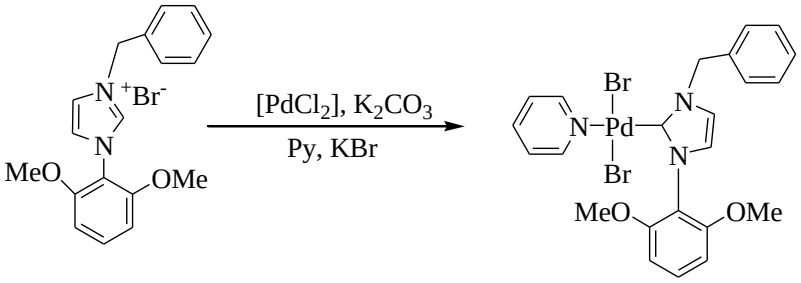
2.2.2.3 *Trans*-Dibromido-bis{5-(3-diizopropilimidazol-2-iden-1-il)-4(24),6(10), 12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentilresorsin[4]aren} palladyum(II), 31



31

Azot gazı altında, dioksan (10 mL) içine, Cs_2CO_3 (0.324 g, 1 mmol), [$PdCl_2$] (0.018 g, 0.1 mmol), imidazolyum tuzu **23** (0.2 g, 0.2 mmol) ve KBr (0.237 g, 2 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı 24 saat refluks edildi. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra selit üzrinden süzüldü. Süzüntü vakum altında deriştirldikten sonra flash kromatografisi ile saflaştırıldı (diklormetan/petrol eteri, 70:30 *v/v*) ve sarı ürün elde edildi. Verim: % 70, element analizi (%): Hesaplanan: C: 65.82, H: 6.85, N: 2.65%; Bulunan: C: 65.87, H: 6.71, N: 2.97, MS (ESI-TOF): *m/z* = 2155.75 $[M + K]^+$, 2139.78 $[M + Na]^+$, 2076.90 $[M - Br + CH_3CN]^+$ ve 2035.87 $[M - Br]^+$ (beklenen izotopik profil).

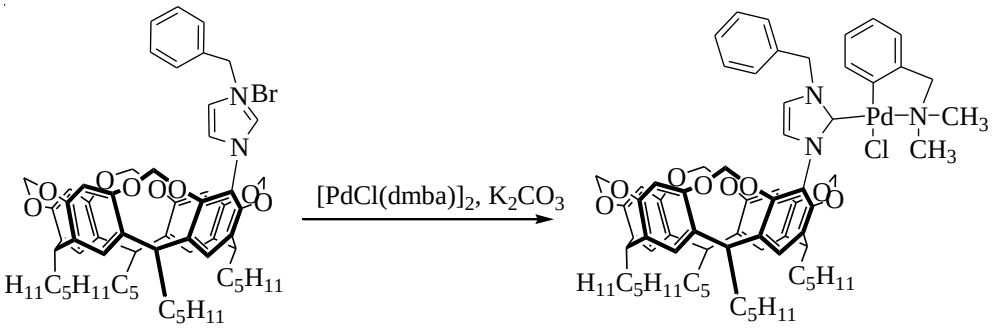
2.2.2.4 Dibromo-piridin-{1-(3-benzilimidazol-2-iden-1-il)-2,6-dimetoksifenil} palladyum(II), 32



32

Azot gazı altında, bir şilenk içerisine K_2CO_3 (0.069 g, 0.5 mmol), [$PdCl_2$] (0.027 g, 0.15 mmol), imidazolyum tuzu **28** (0.037 g, 0.1 mmol), KBr (0.237 g, 2 mmol) ve piridin (3.5 mL) eklendi. Reaksiyon karışımı 80^oC de 17 saat karıştırıldı. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra selit üzerinden süzüldü. Süzüntü vakum altında deriştirildi ve flash kromatografisi ile saflaştırıldı (Etilasetat/petrol eteri, 50:50, *v/v*). Verim: % 67, Element analizi (%): Hesaplanan: C: 44.59, H: 0.49, N: 6.78; Bulunan: C: 44.65, H: 0.59, N: 6.74.

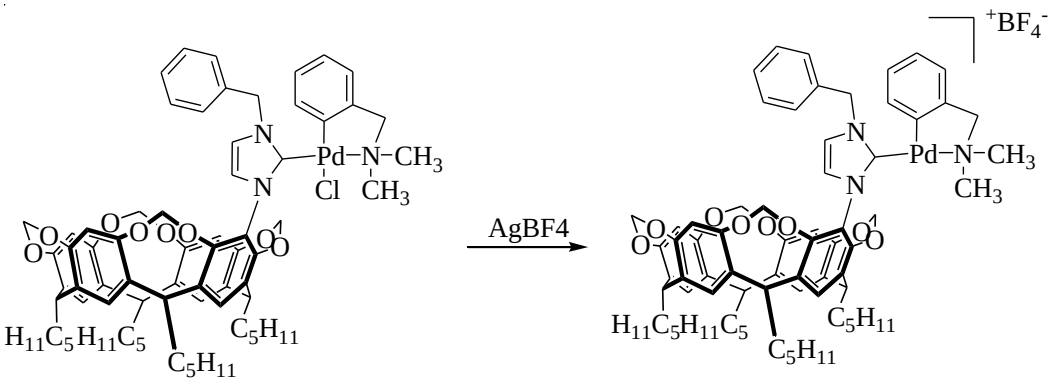
2.2.2.5 Klorido-(*o*-dimetilaminometilfenil-C,N)-{5-(3-benzilimidazol-2-iden-1-il)-4(24),6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentil resorsin[4]aren}palladyum(II), 33



33

Azot gazı altında, asetonitril (10 mL) içinde K_2CO_3 (35 mg, 0.25 mmol) çözüldü. Çözeltiye $[PdCl(dmba)]_2$ (55 mg, 0.100 mmol) ve imidazolyum tuzu **24** (221 mg, 0.21 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı 80 ^oC de 16 saat ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan gri karışım selit üzerinden süzüldü. Süzüntü vakum altında deriştirildi ve flash kromatografisi ile saflaştırıldı. (EtOAc/petroleum ether 40:60 *v*/*v*). Ve sarı ürün elde edildi. Verim: % 79, Element analizi (%): Hesaplanan: C: 68.26, H: 6.78, N: 3.36; Bulunan: C: 68.35, H: 6.87, N: 3.22.

2.2.2.6 (*o*-Dimetilaminometilfenil-*C*,*N*)-{5-(3-benzilimidazol-2-iden-1-il)-4(24), 6(10),12(16),18(22)-tetrametilendioksi-2,8,14,20-tetrapentil resorsin[4]aren} palladyum(II)tetrafluroborat, 34



34

Azot gazı altında, bir şilenk içerisine **33** (125 mg, 0.1 mmol), $AgBF_4$ (23 mg, 0.12 mmol) ve toluen (10 mL) eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Elde edilen siyah-gri çözelti selit üzerinden süzüldü. Süzüntü vakum altında uzaklaştırıldı ve koyu gri ürün elde edildi. Verim: % 95, Element analizi (%): Hesaplanan: C: 65.56, H: 6.51, N: 3.23; Bulunan: C: 65.68, H: 6.65, N: 3.17.

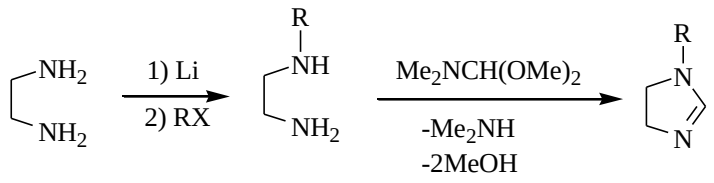
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Birinci bölümde resorsinarenler, azoller, metal-NHC kompleksleri, metal-azol kompleksleri ve bu komplekslerin uygulama alanları hakkında bilgi verilmiştir. Tez kapsamında bu uygulama alanlarından Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesi, Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi ve Transfer Hidrojenasyon Tepkimleri incelendi. Bu amaçla yeni imidazolin **(1a-1e)**, benzimidazol (**2a-2g**) ligantları, Ru(II) **(3-13)** Pd(II) **(14-18)** ve Ni(II) (**19, 20)** kompleksleri, aril-imidazol ve resorsinaren-imidazol tuzları (**22-24** ve **26-28**) ve bunların metal palladyum bileşikleri (**29-34)** sentezlendi. Bulunan sonuçlar 8 başlıkta özetlenebilir:

1) İmidazolin ve Benzimidazol Ligantlarının Sentezi,
2) Ru(II), Pd(II) ve Ni(II)-Azol Komplekslerinin Sentezi
3) Resorsinaren-imidazol ve Aril-imidazol Tuzlarının Sentezi.
4) Sentezlenen Tuzların Pd-NHC komplekslerinin Hazırlanması.
5) Ru(II)-azol komplekslerinin Transfer Hidrojenasyon Tepkimelerinin İncelenmesi,
6) Pd(II)-azol komplekslerinin Mizoroki-Heck Eşleşme Tepkimelerinin incelenmesi.
7) Ni(II)-azol komplekslerinin Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimelerinin incelenmesi.
8) Pd(II)-NHC komplesklerinin Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesinin ve Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesinin İncelenmesi.

3.1 İmidazolin ve Benzimidazol Ligantlarının Sentezi

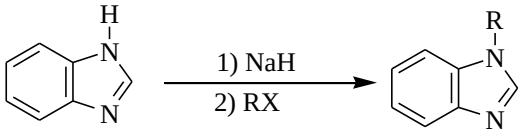
İmidazolin ligantları şema 3.1'e göre sentezlenmiştir.



R= $CH_2C_6H_4$-4-CH_3	**1a**
$CH_2C_6H_3$-3,5-$(CH_3)_2$	**1b**
CH_2C_6H-2,3,5,6-$(CH_3)_4$	**1c**
CH_2C_6-2,3,4,5,6-$(CH_3)5$	**1d**
$CH_2C_6H_4$-4-$C(CH_3)_3$	**1e**

Şema 3.1 Sentezlenen İmidazolin Ligantları

Benzimidazol ligantları şema 3.2'ye göre sentezlenmiştir.

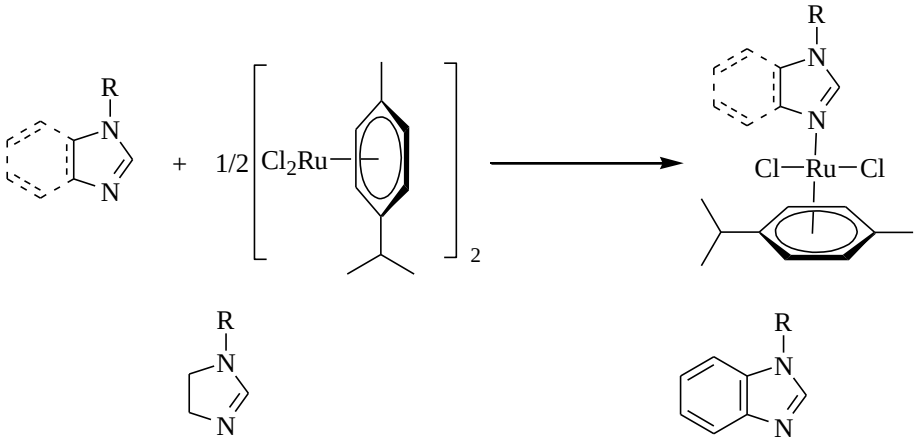


R= $CH_2C_6H_4$-2-CH_3	**2a**
$CH_2C_6H_3$-3,5-$(CH_3)_2$	**2b**
CH_2C_6H-2,3,5,6-$(CH_3)_4$	**2c**
CH_2C_6-2,3,4,5,6-$(CH_3)_5$	**2d**
$CH_2C_6H_4$-4-$C(CH_3)_3$	**2e**
$CH_2C_6H_3$-3,5-$(C(CH_3)_3)_2$	**2f**
COC_6H_2-3,4,5-$(OCH_3)_3$	**2g**
$CH_2C_6H_{11}$	**2h**

Şema 3.2 Sentezlenen Benzimidazol Ligantları

3.2 Ru(II)-Azol Komplekslerinin Sentezi

Ru(II)-azol kompleksleri şema 3.3'e göre sentezlenmiştir.



R= -$CH_2C_6H_4$-4-CH_3	**3**	R= -$CH_2C_6H_3$-3,5-$(CH_3)_2$	**8**
-$CH_2C_6H_3$-3,5-$(CH_3)_2$	**4**	-CH_2C_6H-2,3,5,6-$(CH_3)_4$	**9**
-CH_2C_6H-2,3,5,6-$(CH_3)_4$	**5**	-CH_2C_6-2,3,4,5,6-$(CH_3)_5$	**10**
-CH_2C_6-2,3,4,5,6-$(CH_3)_5$	**6**	-$CH_2C_6H_4$-4-$C(CH_3)_3$	**11**
-$CH_2C_6H_4$-4-$C(CH_3)_3$	**7**	-COC_6H_2-3,4,5-$(OCH_3)_3$	**12**
		-$CH_2C_6H_{11}$	**13**

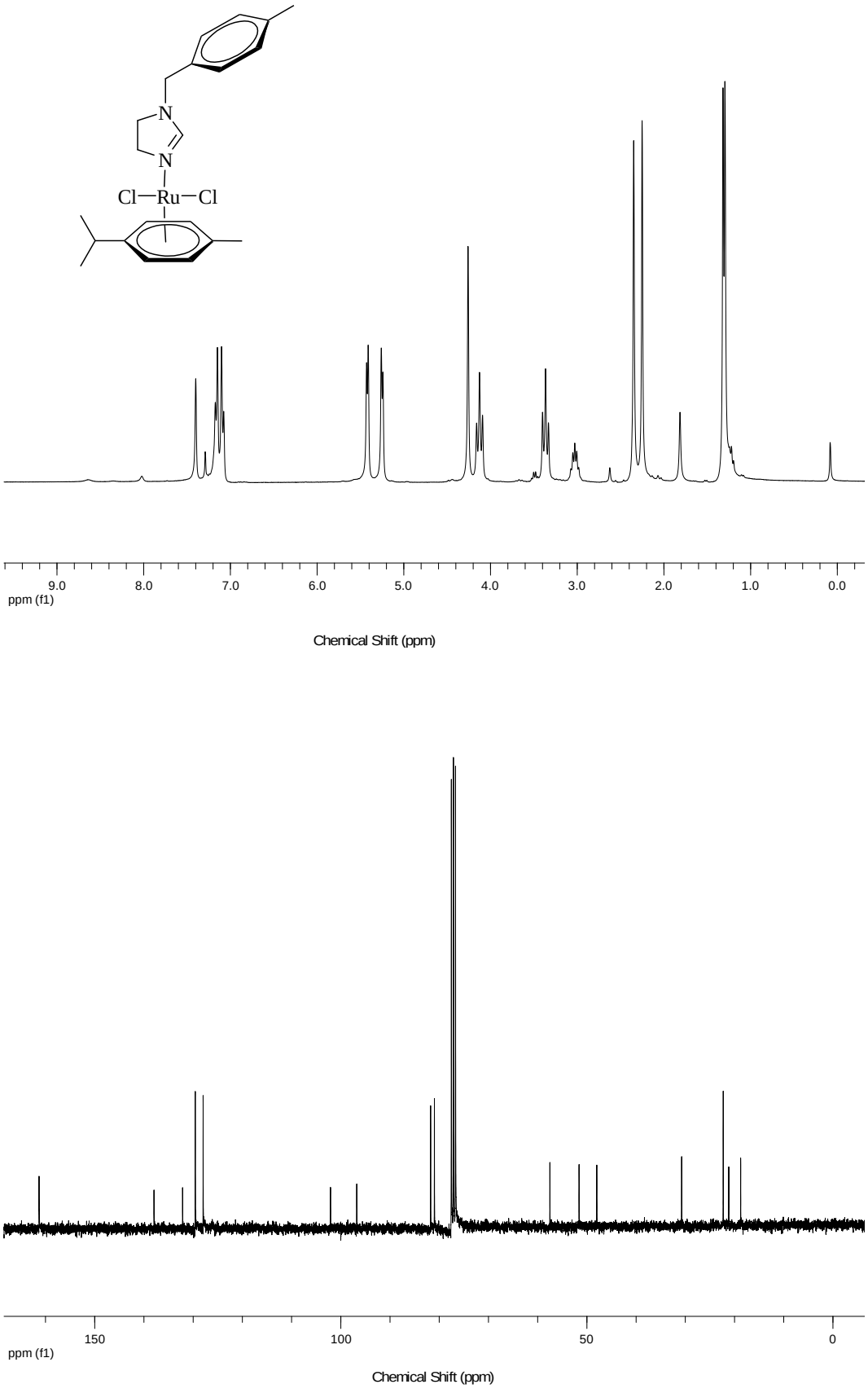
Şema 3.3 Sentezlenen Ru(II)-Azol Kompleksleri

Sentezlenen Ru(II)-azol komplekslerine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.1-3.11'te verilmiştir.

3 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda imidazolinin **2** konumundaki C**H** hidrojeni δ = 7.37 ppm'de singlet, imidazolin halka NC**H**$_2$C**H**$_2$N hidrojenleri ise δ = 4.10 ppm ve 3.33 ppm'de triplet (^3J = 10.2 Hz) olarak sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait $(CH_3)_2CHC_6$**H**$_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 5.39 ve 5.22 ppm'de dublet (^3J = 5.4 Hz), $(CH_3)_2$C**H**$C_6H_4CH_3$-*p* hidrojeni δ = 3.00 ppm'de heptet (^3J = 6.6 Hz), $(CH_3)_2CHC_6H_4$C**H**$_3$-*p* hidrojenleri δ = 2.22 ppm'de singlet, (C**H**$_3)_2CHC_6H_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 1.28 ppm'de dublet (^3J = 6.6 Hz) olarak gelmektedir. 4-metilbenzil grubuna ait NCH_2C_6**H**$_4CH_3$-4 hidrojenleri δ = 7.16 ppm ve 7.06 ppm'de dublet (^3J =

7.4 Hz), NC**H**$_2$C$_6$H$_4$CH$_3$-4 hidrojenleri δ = 4.23 ppm'de singlet, NCH$_2$C$_6$H$_4$C**H**$_3$-4 hidrojenleri δ = 2.32 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

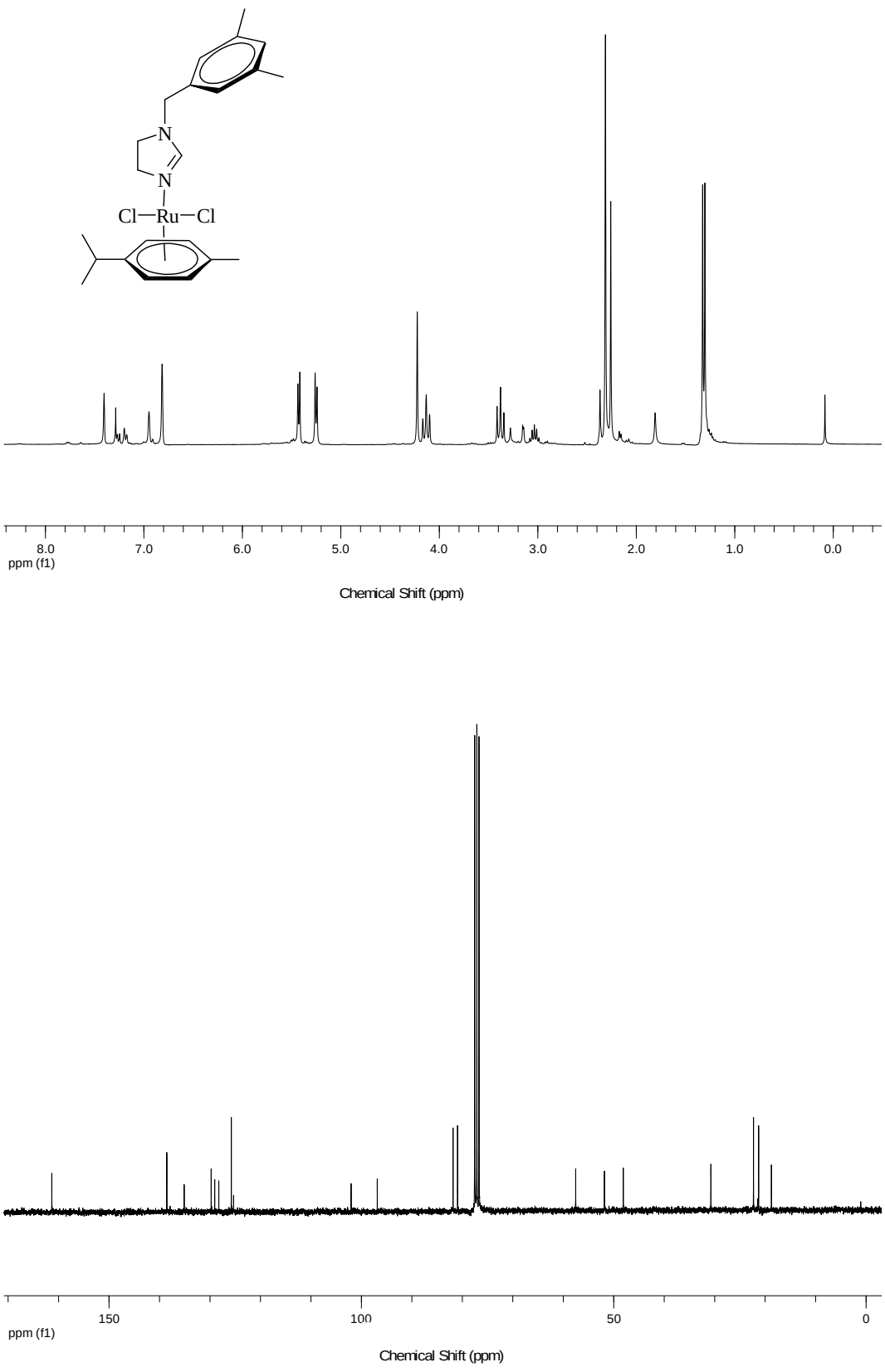
3 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda imidazolinin 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon δ = 161.3 ppm'de, imidazolin halka N**C**H$_2$**C**H$_2$N karbonları δ = 57.5 ppm ve δ= 47.9 ppm' de sinyal vermektedir. 4-metilbenzil grubuna ait NCH$_2$**C**$_6$H$_4$CH$_3$-4 karbonları δ= 137.9, 132.1, 129.6 ve 128.0 ppm' de, N**C**H$_2$C$_6$H$_4$CH$_3$-4 karbonu δ= 51.6 ppm'de, , NCH$_2$C$_6$H$_4$**C**H$_3$-4 karbonu δ= 21.2 ppm'de gelmektedir. *p*-simen grubuna ait (CH$_3$)$_2$CH**C**$_6$H$_4$CH$_3$-*p* karbonları δ= 102.1, 96.7, 81.7 ve 81.0 ppm'de, (CH$_3$)$_2$**C**HC$_6$H$_4$CH$_3$-*p* karbonu δ= 30.7 ppm'de, (**C**H$_3$)$_2$CHC$_6$H$_4$CH$_3$-*p* karbonları δ = 22.3 ppm'de ve (CH$_3$)$_2$CHC$_6$H$_4$**C**H$_3$-*p* karbonu δ = 18.7 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.1 3 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

4 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda imidazolinin **2** konumundaki C**H** hidrojeni δ = 7.38 ppm'de singlet, imidazolin halka NC**H**$_2$C**H**$_2$N hidrojenleri ise δ = 4.11 ppm ve 3.35 ppm'de triplet (^{3}J = 10.2 Hz) olarak sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait $(CH_3)_2CHC_6\mathbf{H}_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 5.40 ve 5.22 ppm'de dublet (^{3}J = 6.0 Hz), $(CH_3)_2C\mathbf{H}C_6H_4CH_3$-*p* hidrojeni δ = 3.00 ppm'de heptet (^{3}J = 6.9 Hz), $(CH_3)_2CHC_6H_4C\mathbf{H}_3$-*p* hidrojenleri δ = 2.23 ppm'de singlet, $(C\mathbf{H}_3)_2CHC_6H_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 1.29 ppm'de dublet (^{3}J = 6.9 Hz) olarak gelmektedir. 3,5-dimetilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6\mathbf{H}_3(CH_3)_2$-3,5 hidrojenleri δ = 6.92 ppm ve 6.79 ppm'de singlet, $NC\mathbf{H}_2C_6H_3(CH_3)_2$-3,5 hidrojenleri δ = 4.20 ppm'de singlet, $NCH_2C_6H_3(C\mathbf{H}_3)_2$-3,5 hidrojenleri δ = 2.29 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

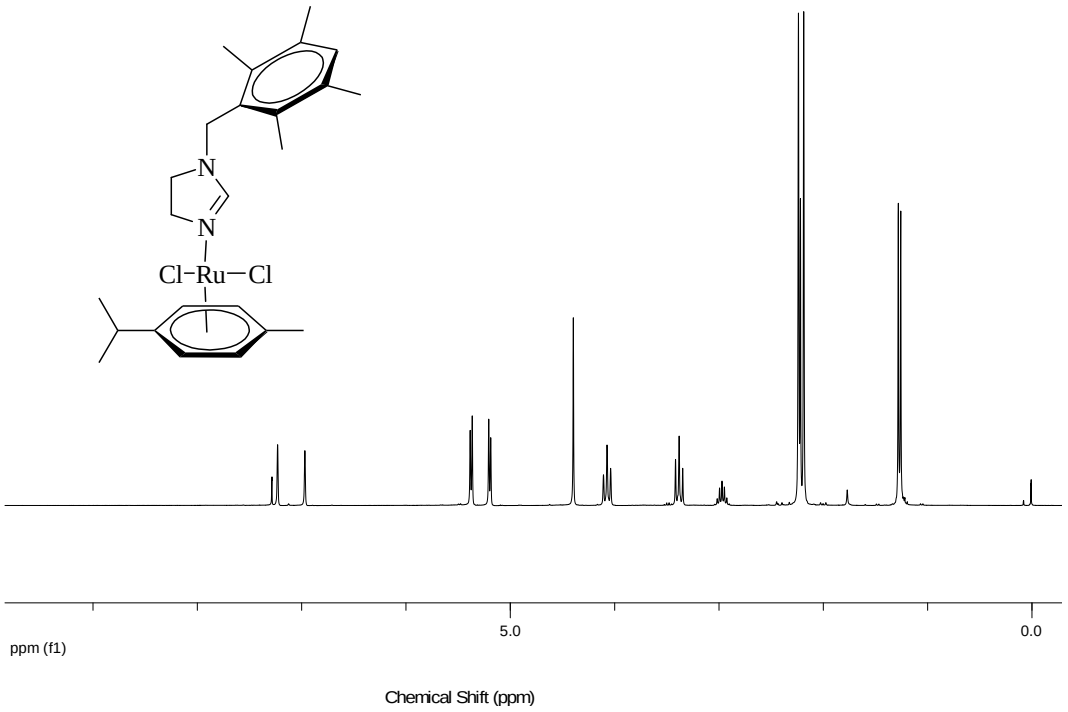
4 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda imidazolinin 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon δ = 161.3 ppm'de, imidazolin halka N**C**H$_2$**C**H$_2$N karbonları δ = 57.3 ppm ve δ= 48.1 ppm' de sinyal vermektedir. 3,5-dimetilbenzil grubuna ait $NCH_2\mathbf{C}_6H_3(CH_3)_2$-3,5 karbonları δ= 138.5, 135.1, 129.7, 129.0, 128.2 ve 125.8 ppm' de, N**C**H$_2$C$_6$H$_3$(CH$_3$)$_2$-3,5 karbonu δ= 51.8 ppm'de, , $NCH_2C_6H_3(\mathbf{C}H_3)_2$-3,5 karbonları δ= 21.3 ppm'de gelmektedir. *p*-simen grubuna ait $(CH_3)_2CH\mathbf{C}_6H_4CH_3$-*p* karbonları δ= 102.0, 96.8, 81.8 ve 80.9 ppm'de, $(CH_3)_2\mathbf{C}HC_6H_4CH_3$-*p* karbonu δ= 30.7 ppm'de, $(\mathbf{C}H_3)_2CHC_6H_4CH_3$-*p* karbonları δ = 22.3 ppm'de ve $(CH_3)_2CHC_6H_4\mathbf{C}H_3$-*p* karbonu δ = 18.7 ppm'de sinyal vermektedir.

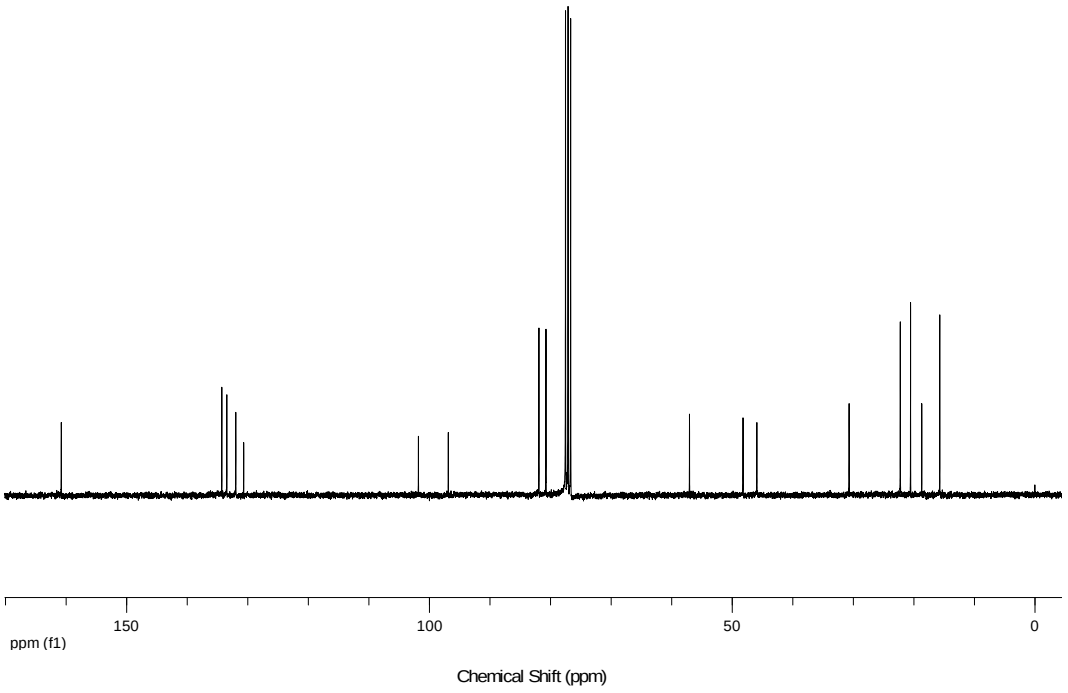


Şekil 3.2 4 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

5 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda imidazolinin **2** konumundaki C**H** hidrojeni δ = 7.23 ppm'de singlet, imidazolin halka NC**H$_2$**C**H$_2$**N hidrojenleri ise δ = 4.07 ppm ve 3.38 ppm'de triplet (^{3}J = 10.2 Hz) olarak sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait $(CH_3)_2CHC_6\mathbf{H}_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 5.37 ve 5.19 ppm'de dublet (^{3}J = 5.7 Hz), $(CH_3)_2C\mathbf{H}C_6H_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 2.96 ppm'de heptet (^{3}J = 6.9 Hz), $(CH_3)_2CHC_6H_4C\mathbf{H}_3$-*p* hidrojenleri δ = 2.22 ppm'de singlet, $(C\mathbf{H}_3)_2CHC_6H_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 1.27 ppm'de dublet (^{3}J = 6.9 Hz) olarak gelmektedir. 2,3,5,6-tetrametilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6\mathbf{H}(CH_3)_4$-2,3,5,6 hidrojeni δ = 7.97 ppm'de singlet, $NC\mathbf{H}_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6 hidrojenleri δ = 4.39 ppm'de singlet, $NCH_2C_6H(C\mathbf{H}_3)_4$-2,3,5,6 hidrojenleri δ = 2.23 ppm ve δ = 2.19 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

5 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda imidazolinin 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon δ = 160.8 ppm'de, imidazolin halka N**C**H$_2$**C**H$_2$N karbonları δ = 57.0 ppm ve δ= 48.2 ppm' de sinyal vermektedir. 2,3,5,6-tetrametilbenzil grubuna ait $(CH_2\mathbf{C}_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6) karbonları δ= 134.3, 133.4, 131.9 ve 130.7 ppm' de, ($\mathbf{C}H_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6) karbonu δ= 45.9 ppm'de, , $(CH_2C_6H(\mathbf{C}H_3)_4$-2,3,5,6) karbonları δ= 20.5 ve 15.7 ppm'de gelmektedir. *p*-simen grubuna ait $(CH_3)_2CH\mathbf{C}_6H_4CH_3$-*p* karbonları δ= 101.8, 96.9, 81.9 ve 80.7 ppm'de, $(CH_3)_2\mathbf{C}HC_6H_4CH_3$-*p* karbonu δ= 30.7 ppm'de, $(\mathbf{C}H_3)_2CHC_6H_4CH_3$-*p* karbonları δ = 22.2 ppm'de ve $(CH_3)_2CHC_6H_4\mathbf{C}H_3$-*p* karbonu δ = 18.7 ppm'de sinyal vermektedir.

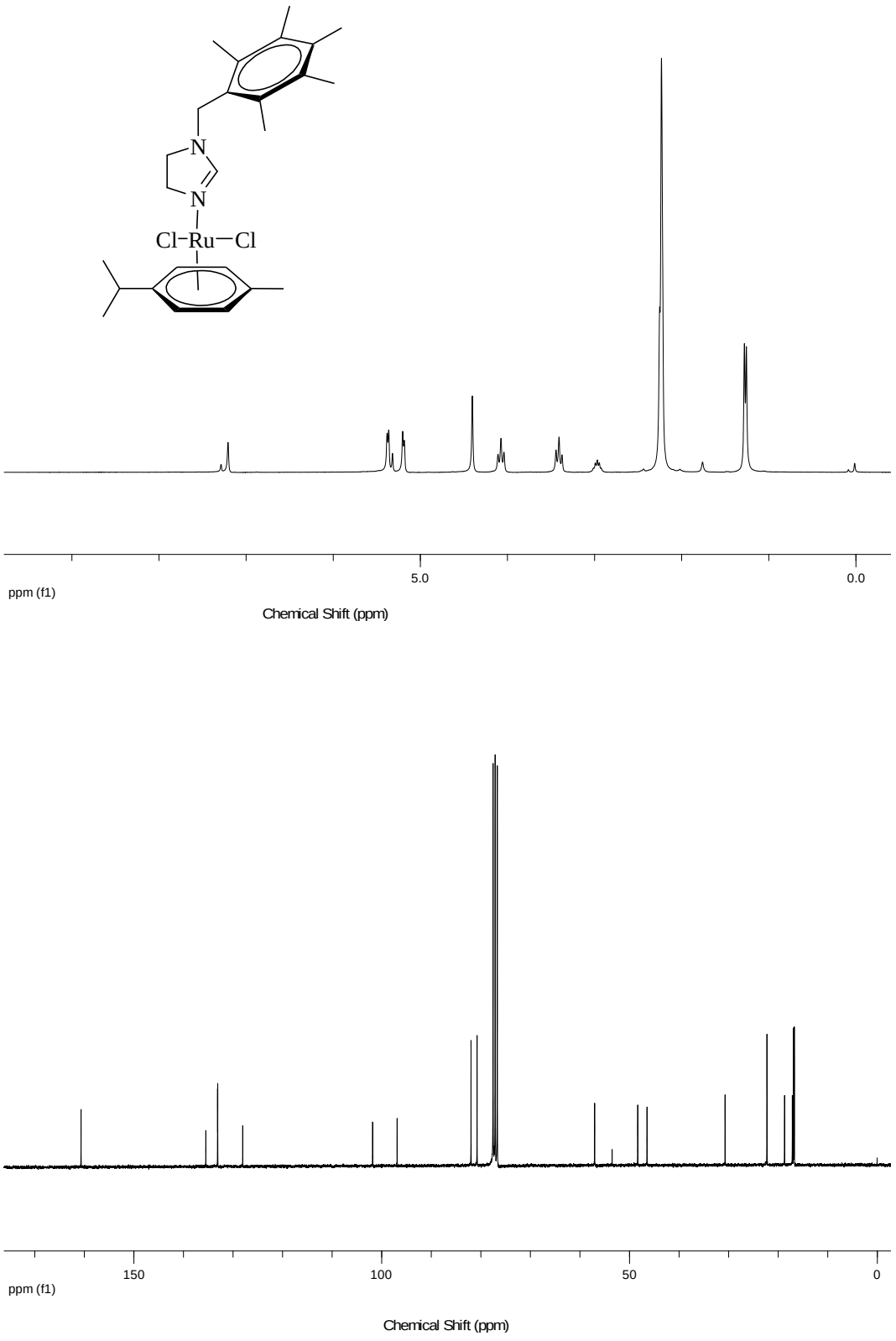




Şekil 3.3 5 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

6 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda imidazolinin **2** konumundaki C**H** hidrojeni δ = 7.21 ppm'de singlet, imidazolin halka NC**H**$_2$C**H**$_2$N hidrojenleri ise δ = 4.07 ppm ve 3.41 ppm'de triplet (^{3}J = 10.5 Hz) olarak sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait $(CH_3)_2CHC_6\mathbf{H}_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 5.37 ve 5.19 ppm'de dublet (^{3}J = 5.4 Hz), $(CH_3)_2C\mathbf{H}C_6H_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 2.97 ppm'de heptet (^{3}J = 6.6 Hz), $(CH_3)_2CHC_6H_4C\mathbf{H}_3$-*p* hidrojenleri δ = 2.25 ppm'de singlet, $(C\mathbf{H}_3)_2CHC_6H_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 1.26 ppm'de dublet (^{3}J = 6.6 Hz) olarak gelmektedir. NC**H**$_2$C$_6$(CH$_3$)$_5$-2,3,4,5,6 hidrojenleri δ = 4.40 ppm'de singlet, NCH$_2$C$_6$(C**H**$_3$)$_5$-2,3,4,5,6 hidrojenleri δ = 2.23 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

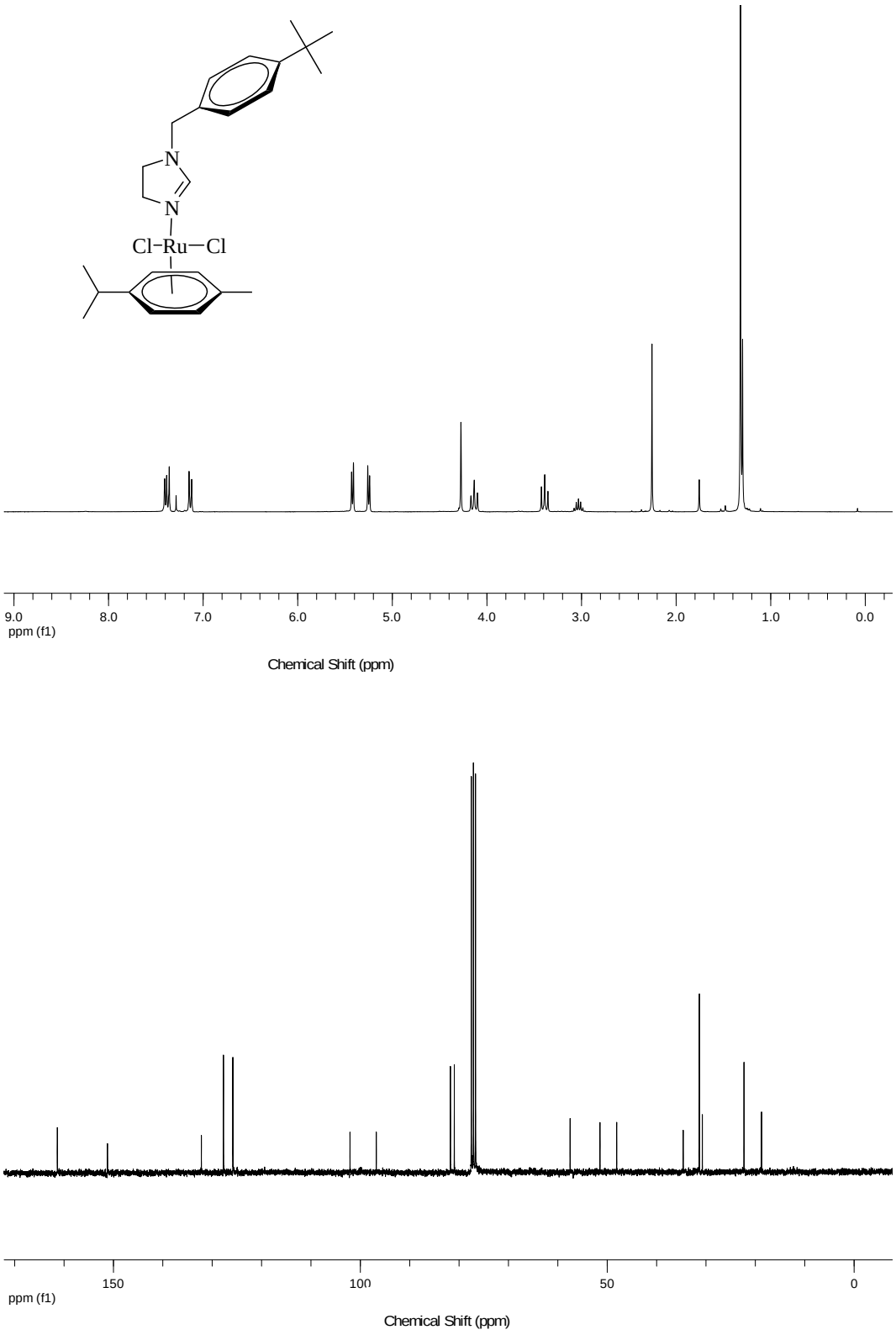
6 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda imidazolinin **2** konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon δ = 160.6 ppm'de, imidazolin halka N**C**H$_2$**C**H$_2$N karbonları δ = 57.0 ppm ve δ= 48.3 ppm' de sinyal vermektedir. 2,3,4,5,6-pentametilbenzil grubuna ait (CH$_2$**C**$_6$H(CH$_3$)$_4$-2,3,5,6) karbonları δ= 135.5, 133.1, 133.0 ve 128.0 ppm' de, (**C**H$_2$C$_6$H(CH$_3$)$_4$-2,3,4,5,6) karbonu δ= 46.4 ppm'de, , (CH$_2$C$_6$H(**C**H$_3$)$_4$-2,3,5,6) karbonları δ= 17.1, 16.9 ve 16.7 ppm'de gelmektedir. *p*-simen grubuna ait $(CH_3)_2CH\mathbf{C}_6H_4CH_3$-*p* karbonları δ= 101.8, 96.9, 81.9 ve 80.7 ppm'de, $(CH_3)_2\mathbf{C}HC_6H_4CH_3$-*p* karbonu δ= 30.7 ppm'de, $(\mathbf{C}H_3)_2CHC_6H_4CH_3$-*p* karbonları δ = 22.2 ppm'de ve $(CH_3)_2CHC_6H_4\mathbf{C}H_3$-*p* karbonu δ = 18.7 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.4 6 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

7 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda imidazolinin **2** konumundaki C**H** hidrojeni δ = 7.38 ppm'de singlet, imidazolin halka NC**H$_2$**C**H$_2$**N hidrojenleri ise δ = 4.11 ppm ve 3.36 ppm'de triplet (^{3}J = 10.3 Hz) olarak sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait $(CH_3)_2CHC_6\mathbf{H}_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 5.39 ve 5.22 ppm'de dublet (^{3}J = 6.0 Hz), $(CH_3)_2C\mathbf{H}C_6H_4CH_3$-*p* hidrojeni δ = 3.00 ppm'de heptet (^{3}J = 6.9 Hz), $(CH_3)_2CHC_6H_4C\mathbf{H}_3$-*p* hidrojenleri δ = 2.23 ppm'de singlet, $(C\mathbf{H}_3)_2CHC_6H_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 1.28 ppm'de dublet (^{3}J = 6.6 Hz) olarak gelmektedir. 4-ter-bütilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6\mathbf{H}_4(C(CH_3)_3)$-4 hidrojenleri δ = 7.34 ppm ve 7.11 ppm'de dublet (^{3}J = 8.2 Hz), $NC\mathbf{H}_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4 hidrojenleri δ = 4.25 ppm'de singlet, $NCH_2C_6H_4(C(C\mathbf{H}_3)_3)$-4 hidrojenleri δ = 1.29 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

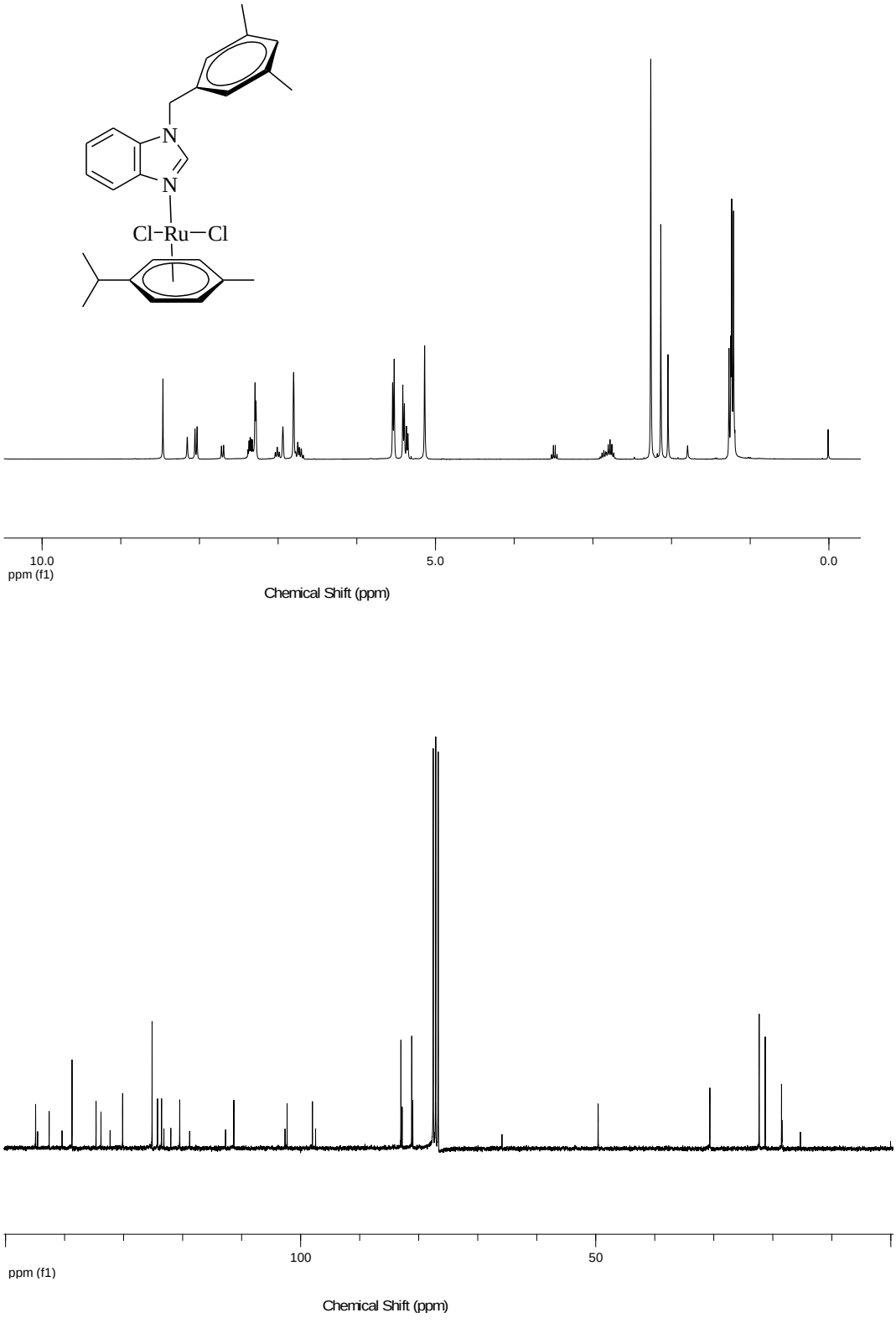
7 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda imidazolinin 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon δ = 161.3 ppm'de, imidazolin halka N**C**H$_2$**C**H$_2$N karbonları δ = 57.5 ppm ve δ= 48.1 ppm' de sinyal vermektedir. 4-ter-bütilbenzil grubuna ait $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(C(CH_3)_3)$-4 karbonları δ= 151.2, 132.2, 127.7 ve 125.8 ppm' de, N**C**H$_2$C$_6$H$_4$(C(CH$_3$)$_3$)-4 karbonu δ= 51.5 ppm'de, $NCH_2C_6H_4(\mathbf{C}(CH_3)_3)$-4 karbonu δ= 34.6 ppm'de, $NCH_2C_6H_4(C(\mathbf{C}H_3)_3)$-4 karbonları δ= 31.3 ppm'de gelmektedir. *p*-simen grubuna ait $(CH_3)_2CH\mathbf{C}_6H_4CH_3$-*p* karbonları δ= 102.1, 96.7, 81.7 ve 80.9 ppm'de, $(CH_3)_2\mathbf{C}HC_6H_4CH_3$-*p* karbonu δ= 30.7 ppm'de, $(\mathbf{C}H_3)_2CHC_6H_4CH_3$-*p* karbonları δ = 22.3 ppm'de ve $(CH_3)_2CHC_6H_4\mathbf{C}H_3$-*p* karbonu δ = 18.7 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.5 7 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

8 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda benzimidazolün **2** konumundaki C**H** hidrojeni δ = 8.46 ppm'de singlet, benzimidazol halka $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenleri ve 3,5-dimetilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6\mathbf{H}_3(CH_3)_2$-3,5 hidrojenleri δ = 8.04 ppm'de dublet (^{3}J = 8.1 Hz), δ = 7.37-7.28 ppm, δ = 7.04-6.94 ppm ve δ = 6.80-6.70 ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait $(CH_3)_2CHC_6\mathbf{H}_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 5.53 ve 5.40 ppm'de dublet (^{3}J = 5.9 Hz), $(CH_3)_2C\mathbf{H}C_6H_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 2.80 ppm'de heptet (^{3}J = 6.9 Hz), $(CH_3)_2CHC_6H_4C\mathbf{H}_3$-*p* hidrojenleri δ = 2.14 ppm'de singlet, $(C\mathbf{H}_3)_2CHC_6H_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 1.23 ppm ve δ = 1.21 ppm'de siglet olarak gelmektedir. 3,5-dimetilbenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_3(CH_3)_2$-3,5 hidrojenleri δ = 5.13 ppm'de singlet, $NCH_2C_6H_3(C\mathbf{H}_3)_2$-3,5 hidrojenleri δ = 2.26 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

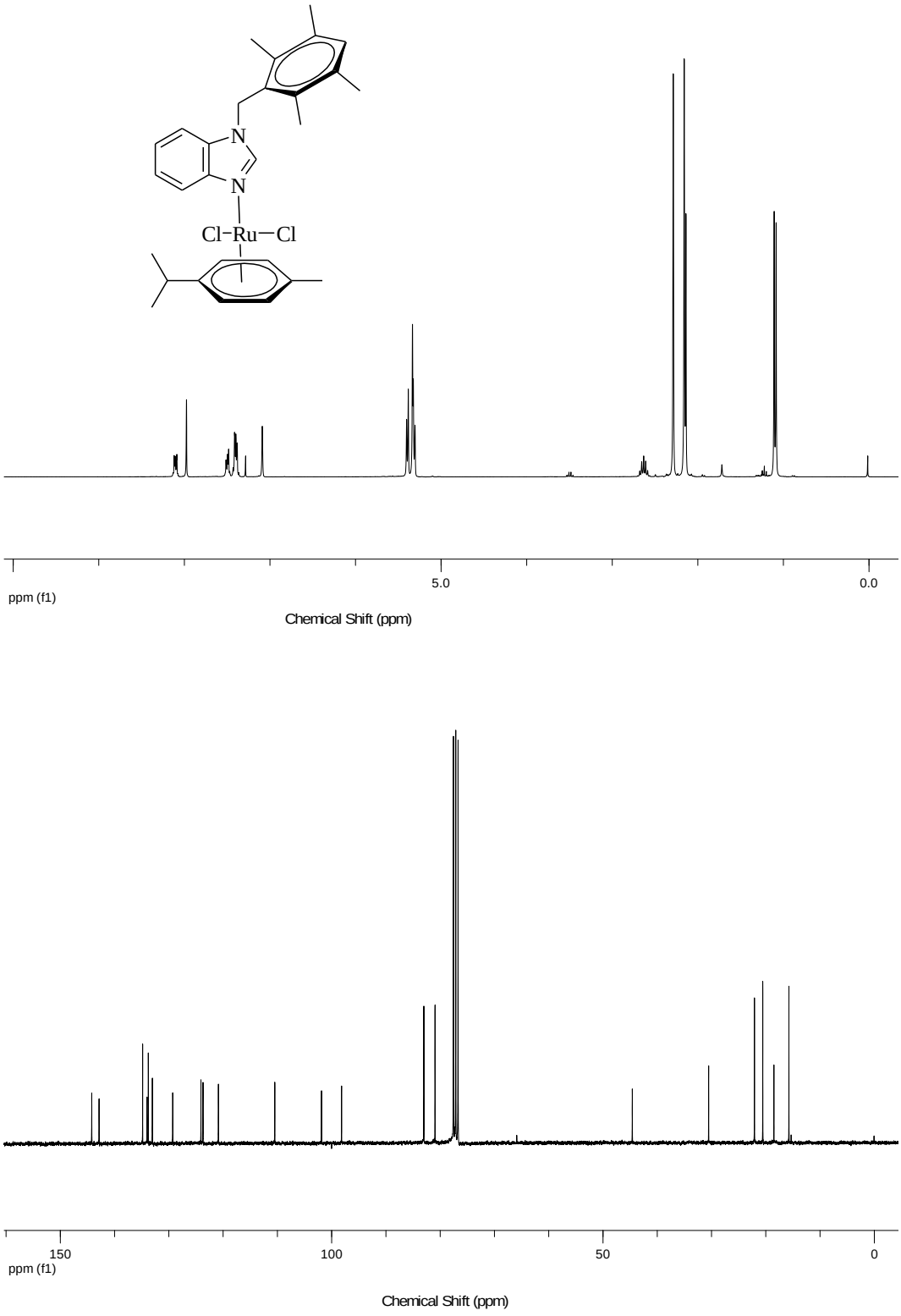
8 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda benzimidazolün **2** konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon δ = 144.9 ppm'de, benimidazol halka $N\mathbf{C}_6H_4N$ karbonları δ = 142.6, 140.4, 125.2, 124.2, 123.5, 118.8 ve 112.7 ppm' de sinyal vermektedir. 3,5-dimetilbenzil grubuna ait $CH_2\mathbf{C}_6H_3(CH_3)_2$-3,5 karbonları δ= 138.7, 134.6, 133.8, 132.3 ve 130.1 ppm' de, $\mathbf{C}H_2C_6H_3(CH_3)_2$-3,5 karbonları karbonu δ= 49.6 ppm'de, $CH_2C_6H_3(\mathbf{C}H_3)_2$-3,5 karbonları karbonları δ= 21.3 ppm'de gelmektedir. *p*-simen grubuna ait $(CH_3)_2CH\mathbf{C}_6H_4CH_3$-*p* karbonları δ= 102.6, 97.9, 83.0 ve 81.2 ppm'de, $(CH_3)_2\mathbf{C}HC_6H_4CH_3$-*p* karbonu δ= 30.6 ppm'de, $(\mathbf{C}H_3)_2CHC_6H_4CH_3$-*p* karbonları δ = 22.3 ppm'de ve $(CH_3)_2CHC_6H_4\mathbf{C}H_3$-*p* karbonu δ = 18.5 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.6 8 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

9 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda benzimidazolün **2** konumundaki C**H** hidrojeni δ = 7.97 ppm'de singlet, benzimidazol halka $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenleri ise δ = 8.13-8.08 ppm, δ = 7.51-7.47 ppm ve δ = 7.43-7.36 ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait $(CH_3)_2CHC_6\mathbf{H}_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 5.39 ve 5.31 ppm'de dublet (^{3}J = 6.0 Hz), $(CH_3)_2C\mathbf{H}C_6H_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 2.63 ppm'de heptet (^{3}J = 6.9 Hz), $(CH_3)_2CHC_6H_4C\mathbf{H}_3$-*p* hidrojenleri δ = 2.14 ppm'de singlet, $(C\mathbf{H}_3)_2CHC_6H_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 1.09 ppm'de dublet (^{3}J = 6.9 Hz) olarak gelmektedir. 2,3,5,6-tetrametilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6\mathbf{H}(CH_3)_4$-2,3,5,6 hidrojeni δ = 7.09 ppm'de singlet, $NC\mathbf{H}_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6 hidrojenleri δ = 5.33 ppm'de singlet, $NCH_2C_6H(C\mathbf{H}_3)_4$-2,3,5,6 hidrojenleri δ = 2.28 ppm ve δ = 2.16 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

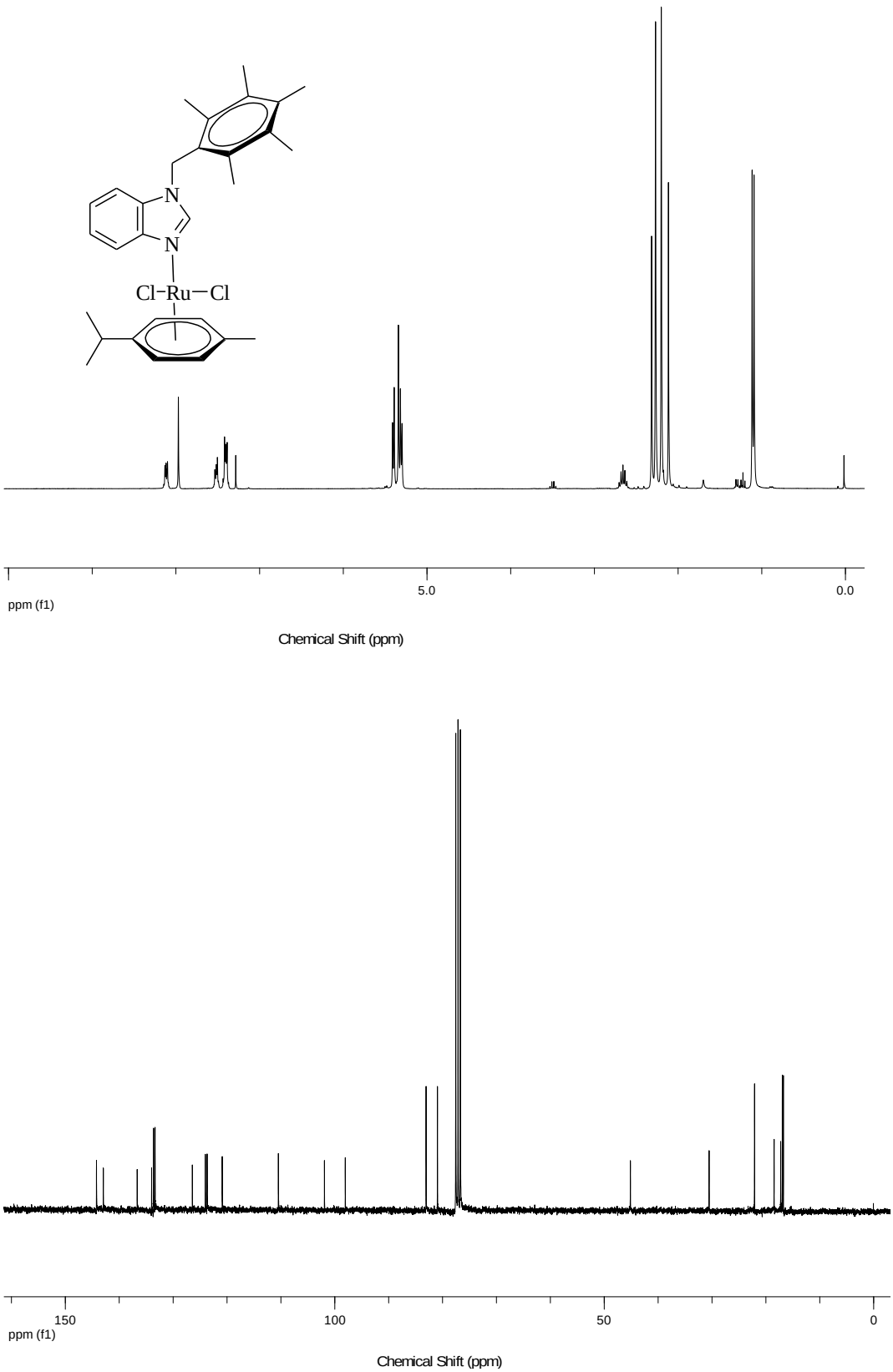
9 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda benzimidazolün **2** konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon δ = 144.2 ppm'de, benimidazol halka $N\mathbf{C}_6H_4N$ karbonları δ = 142.8, 134.0, 124.1, 123.7, 120.8 ve 110.5 ppm' de sinyal vermektedir. 2,3,5,6-tetrametilbenzil grubuna ait ($CH_2\mathbf{C}_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6) karbonları δ= 134.8, 133.8, 133.0 ve 129.3 ppm' de, ($\mathbf{C}H_2C_6H(CH_3)_4$-2,3,5,6) karbonu δ= 44.6 ppm'de, ($CH_2C_6H(\mathbf{C}H_3)_4$-2,3,5,6) karbonları δ= 20.5 ve 15.7 ppm'de gelmektedir. *p*-simen grubuna ait $(CH_3)_2CH\mathbf{C}_6H_4CH_3$-*p* karbonları δ= 101.8, 98.1, 82.9 ve 80.9 ppm'de, $(CH_3)_2\mathbf{C}HC_6H_4CH_3$-*p* karbonu δ= 30.5 ppm'de, $(\mathbf{C}H_3)_2CHC_6H_4CH_3$-*p* karbonları δ = 22.1 ppm'de ve $(CH_3)_2CHC_6H_4\mathbf{C}H_3$-*p* karbonu δ = 18.5 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.7 9 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

10 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda benzimidazolün **2** konumundaki C**H** hidrojeni δ = 7.97 ppm'de singlet, benzimidazol halka $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenleri ise δ = 8.13-8.10 ppm, δ = 7.53-7.51 ppm ve δ = 7.42-7.39 ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait $(CH_3)_2CHC_6\mathbf{H}_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 5.40 ve 5.31 ppm'de dublet (^{3}J = 6.0 Hz), $(CH_3)_2C\mathbf{H}C_6H_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 2.66 ppm'de heptet (^{3}J = 6.9 Hz), $(CH_3)_2CHC_6H_4C\mathbf{H}_3$-*p* hidrojenleri δ = 2.12 ppm'de singlet, $(C\mathbf{H}_3)_2CHC_6H_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 1.10 ppm'de dublet (^{3}J = 6.9 Hz) olarak gelmektedir. 2,3,4,5,6-pentametilbenzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6 hidronleri δ = 5.34 ppm'de singlet, $NCH_2C_6(C\mathbf{H}_3)_5$-2,3,4,5,6 hidrojenleri δ = 2.32 ppm, δ = 2.26 ppm ve δ = 2.20 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

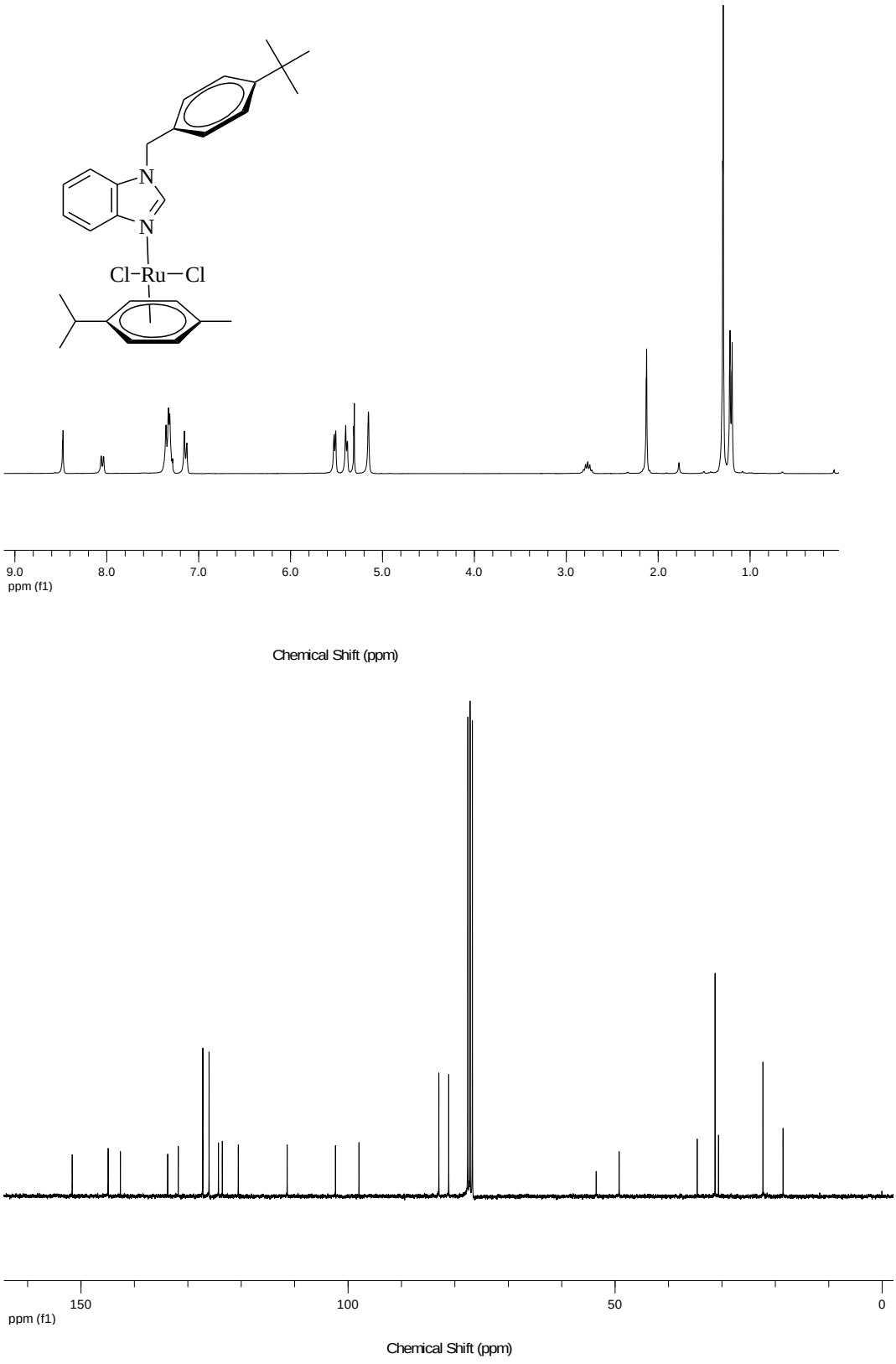
10 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda benzimidazolün **2** konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon δ = 144.2 ppm'de, benimidazol halka $N\mathbf{C}_6H_4N$ karbonları δ = 142.9, 136.7, 124.0, 123.7, 120.9 ve 110.5 ppm' de sinyal vermektedir. 2,3,4,5,6-pentametilbenzil grubuna ait ($CH_2\mathbf{C}_6(CH_3)_4$-2,3,4,5,6) karbonları δ= 134.0, 133.6, 133.3 ve 126.4 ppm' de, ($\mathbf{C}H_2C_6(CH_3)_5$-2,3,4,5,6) karbonu δ= 45.1 ppm'de, ($CH_2C_6(\mathbf{C}H_3)_5$-2,3,4,5,6) karbonları δ = 17.2, 16.9 ve 16.7 ppm'de gelmektedir. *p*-simen grubuna ait $(CH_3)_2CH\mathbf{C}_6H_4CH_3$-*p* karbonları δ= 101.9, 98.0, 83.0 ve 80.9 ppm'de, $(CH_3)_2\mathbf{C}HC_6H_4CH_3$-*p* karbonu δ= 30.5 ppm'de, ($\mathbf{C}H_3)_2CHC_6H_4CH_3$-*p* karbonları δ = 22.1 ppm'de ve $(CH_3)_2CHC_6H_4\mathbf{C}H_3$-*p* karbonu δ = 18.5 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.8 10 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

11 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda benzimidazolün **2** konumundaki C**H** hidrojeni δ = 8.48 ppm'de singlet, benzimidazol halka $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenleri ve 4-*ter*-bütilbenzil grubuna ait $CH_2C_6\mathbf{H}_4(C(CH_3)_3)$-4 hidrojenleri δ = 8.04 ppm'de dublet (^{3}J = 7.6 Hz), δ = 7.36-7.31 ppm'de multiplet ve δ = 7.14 ppm'de dublet (^{3}J = 8.1 Hz) olarak sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait $(CH_3)_2CHC_6\mathbf{H}_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 5.52 ve 5.39 ppm'de dublet (^{3}J = 5.7 Hz), $(CH_3)_2C\mathbf{H}C_6H_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 2.77 ppm'de heptet (^{3}J = 6.9 Hz), $(CH_3)_2CHC_6H_4C\mathbf{H}_3$-*p* hidrojenleri δ = 2.13 ppm'de singlet, $(C\mathbf{H}_3)_2CHC_6H_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 1.21 ppm'de dublet (^{3}J = 7.2 Hz) olarak gelmektedir. 4-*ter*-bütilbenzil grubuna ait $C\mathbf{H}_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4 hidrojenleri δ = 5.15 ppm'de singlet, $CH_2C_6H_4(C(C\mathbf{H}_3)_3)$-4 hidrojenleri δ = 1.29 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

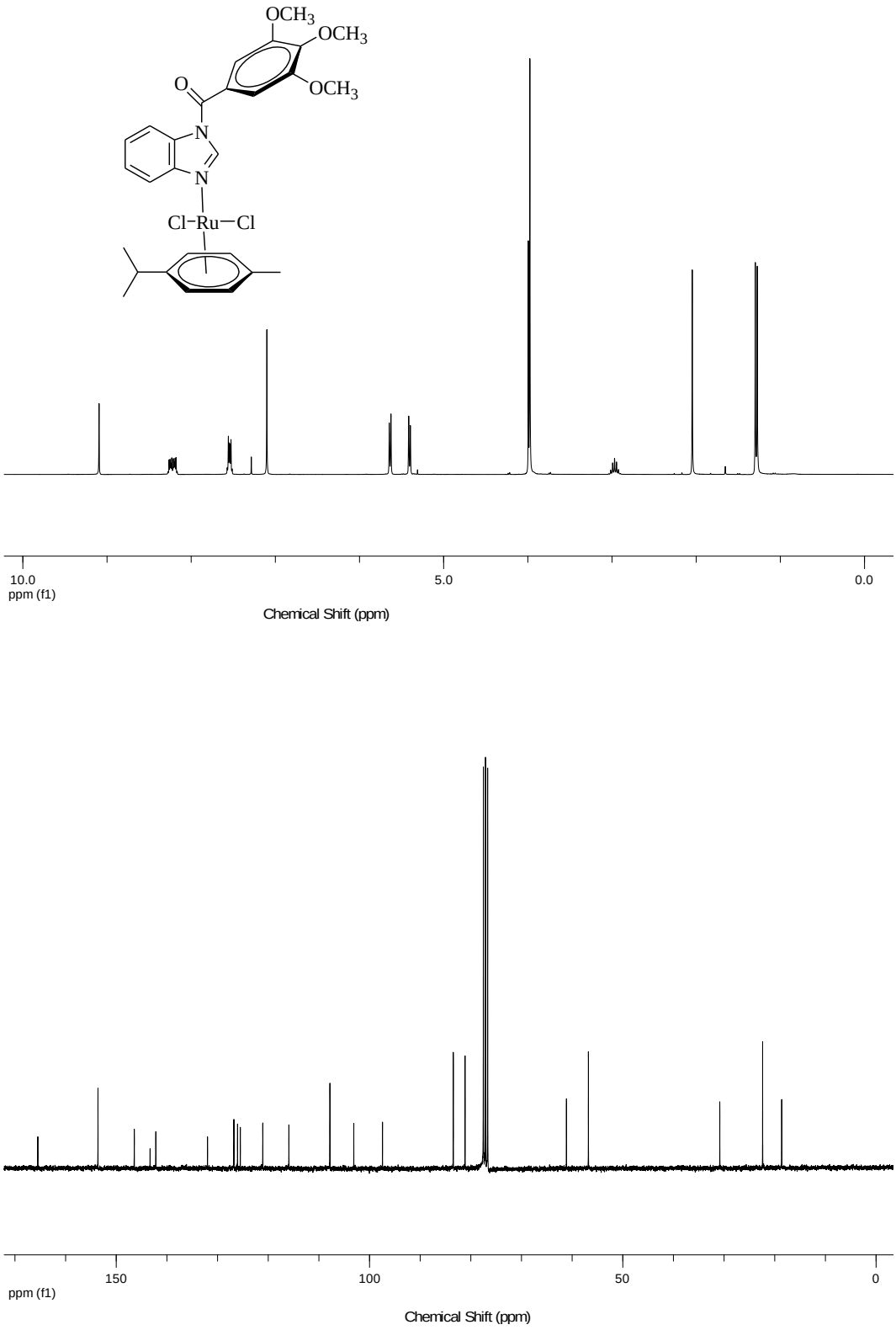
11 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda benzimidazolün **2** konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon δ = 151.6 ppm'de, benzimidazol halka $N\mathbf{C}_6H_4N$ karbonları δ = 144.9, 142.6, 124.2, 123.5, 120.5 ve 111.4 ppm' de sinyal vermektedir. 4-*ter*-bütilbenzil grubuna ait $CH_2\mathbf{C}_6H_4(C(CH_3)_3)$-4 karbonları δ= 133.8, 131.8, 127.2 ve 126.0 ppm' de, $\mathbf{C}H_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4 karbonu δ= 53.5 ppm'de, $CH_2C_6H_4(\mathbf{C}(CH_3)_3)$-4 karbonu δ = 34.6 ppm'de, $CH_2C_6H_4(C(\mathbf{C}H_3)_3)$-4 karbonları δ = 31.3 ppm'de gelmektedir. *p*-simen grubuna ait $(CH_3)_2CH\mathbf{C}_6H_4CH_3$-*p* karbonları δ= 102.3, 97.9, 83.0 ve 81.1 ppm'de, $(CH_3)_2\mathbf{C}HC_6H_4CH_3$-*p* karbonu δ= 30.6 ppm'de, $(\mathbf{C}H_3)_2CHC_6H_4CH_3$-*p* karbonları δ = 22.3 ppm'de ve $(CH_3)_2CHC_6H_4\mathbf{C}H_3$-*p* karbonu δ = 18.5 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.9 11 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

12 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda benzimidazolün **2** konumundaki C**H** hidrojeni δ = 9.07 ppm'de singlet, benzimidazol halka $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenleri ise δ = 8.24-8.21 ppm, δ = 8.19-8.15 ppm ve δ = 7.55-7.49 ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait $(CH_3)_2CHC_6\mathbf{H}_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 5.61 ve 5.38 ppm'de dublet (^{3}J = 5.9 Hz), $(CH_3)_2C\mathbf{H}C_6H_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 2.94 ppm'de heptet (^{3}J = 6.9 Hz), $(CH_3)_2CHC_6H_4C\mathbf{H}_3$-*p* hidrojenleri δ = 2.02 ppm'de singlet, $(C\mathbf{H}_3)_2CHC_6H_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 1.26 ppm'de dublet (^{3}J = 6.9 Hz) olarak gelmektedir. 3,4,5-trimetoksibenzoil grubuna ait $COC_6\mathbf{H}_2(OCH_3)_3$-3,4,5 hidrojeni δ = 7.08 ppm'de singlet, $COC_6H_2(OC\mathbf{H}_3)_3$-3,4,5 hidrojenleri δ = 3.97 ppm ve δ = 3.95 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir.

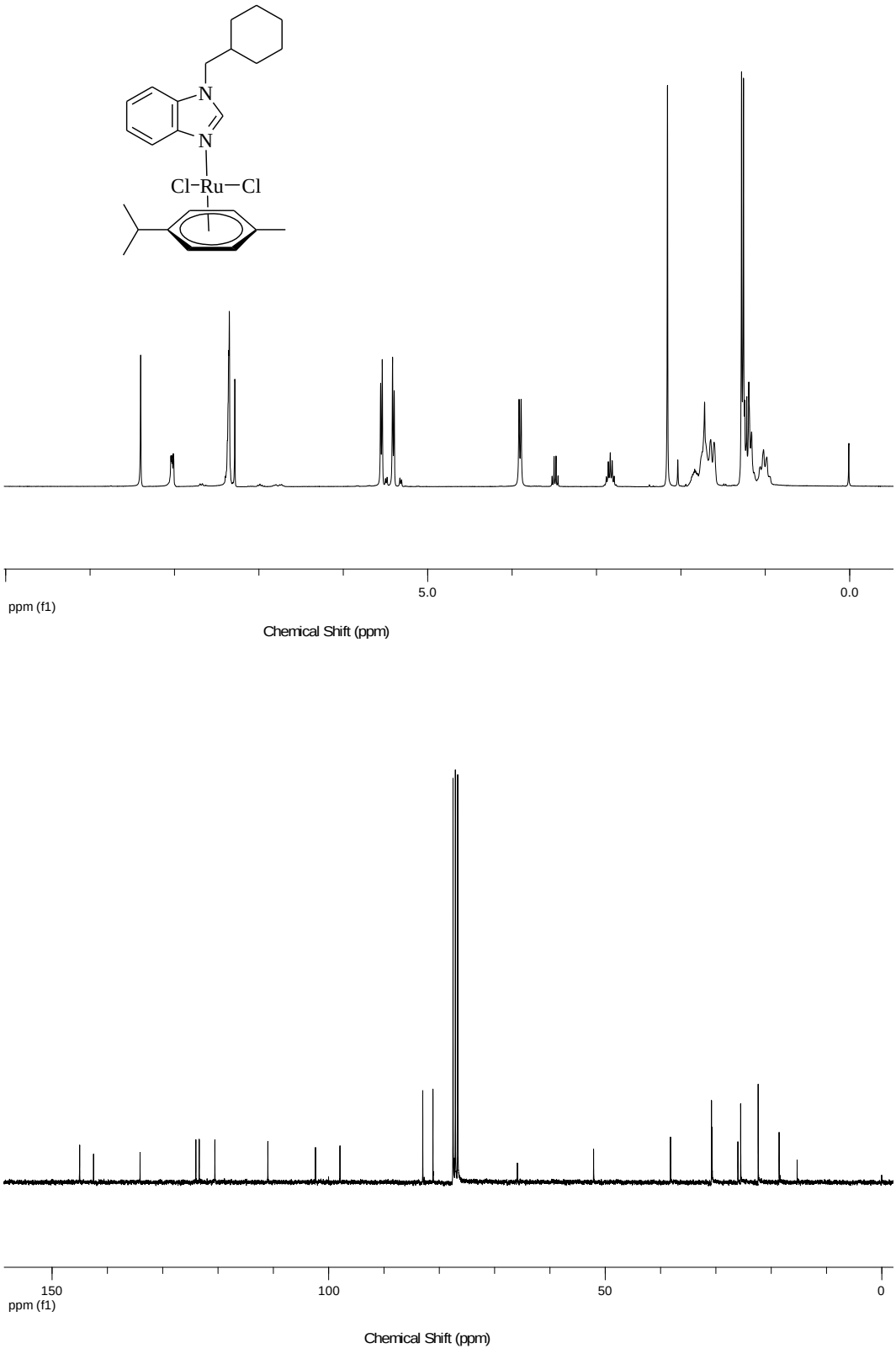
12 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda benzimidazolün **2** konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon δ = 153.6 ppm'de, benimidazol halka $N\mathbf{C}_6H_4N$ karbonları δ = 143.3, 126.8, 126.0, 125.5, 121.1 ve 115.9 ppm' de sinyal vermektedir. 3,4,5-trimetoksibenzoil grubuna ait $\mathbf{C}OC_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5 karbonları δ = 165.5 ppm, $CO\mathbf{C}_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5 karbonları δ = 146.4, 142.2, 132.0 ve 107.8 ppm'de, $COC_6H_2(O\mathbf{C}H_3)_3$-3,4,5 karbonları δ = 61.1 ve 56.8 ppm'de gelmektedir. *p*-simen grubuna ait $(CH_3)_2CH\mathbf{C}_6H_4CH_3$-*p* karbonları δ= 103.1, 97.4, 83.5 ve 81.1 ppm'de, $(CH_3)_2\mathbf{C}HC_6H_4CH_3$-*p* karbonu δ= 30.8 ppm'de, $(\mathbf{C}H_3)_2CHC_6H_4CH_3$-*p* karbonları δ = 22.4 ppm'de ve $(CH_3)_2CHC_6H_4\mathbf{C}H_3$-*p* karbonu δ = 18.6 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.10 12 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

13 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda benzimidazolün **2** konumundaki C**H** hidrojeni δ = 8.40 ppm'de singlet, benzimidazol halka $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenleri ise δ = 8.04-8.00 ppm, δ = 7.39-7.31 ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait $(CH_3)_2CHC_6\mathbf{H}_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 5.54 ve 5.40 ppm'de dublet (^{3}J = 6.0 Hz), $(CH_3)_2C\mathbf{H}C_6H_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 2.84 ppm'de heptet (^{3}J = 6.9 Hz), $(CH_3)_2CHC_6H_4C\mathbf{H}_3$-*p* hidrojenleri δ = 2.16 ppm'de singlet, $(C\mathbf{H}_3)_2CHC_6H_4CH_3$-*p* hidrojenleri δ = 1.27 ppm'de dublet (^{3}J = 6.9 Hz) olarak gelmektedir. Siklohekzil grubuna ait $CH_2C_6\mathbf{H}_{11}$ hidrojenleri δ = 1.94-1.61 ppm'de multiplet, $C\mathbf{H}_2C_6H_{11}$ hidrojenleri δ = 1.94-1.61 ppm'de multiplet sinyal vermektedir.

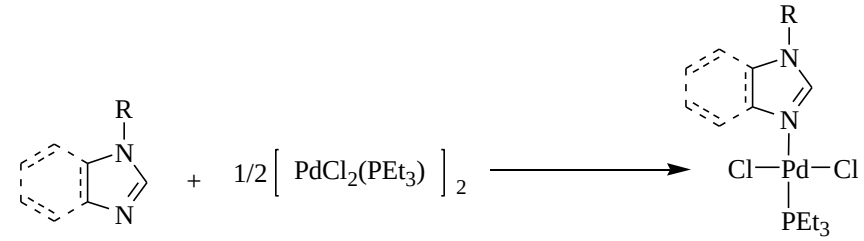
13 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda benzimidazolün **2** konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon δ = 144.9 ppm'de, benimidazol halka $N\mathbf{C}_6H_4N$ karbonları δ = 142.5, 134.1, 123.9, 123.4, 120.5 ve 110.9 ppm' de sinyal vermektedir. Siklohekzil grubuna ait $\mathbf{C}H_2C_6H_{11}$ karbonları δ = 52.1 ppm'de, $CH_2\mathit{C}_6H_{11}$ karbonları δ = 38.2, 30.8, 26.0 ve 25.5 ppm'de sinyal vermektedir. *p*-simen grubuna ait $(CH_3)_2CH\mathbf{C}_6H_4CH_3$-*p* karbonları δ= 102.4, 97.9, 82.9 ve 82.7 ppm'de, $(CH_3)_2\mathbf{C}HC_6H_4CH_3$-*p* karbonu δ= 30.7 ppm'de, $(\mathbf{C}H_3)_2CHC_6H_4CH_3$-*p* karbonları δ = 22.3 ppm'de ve $(CH_3)_2CHC_6H_4\mathbf{C}H_3$-*p* karbonu δ = 18.5 ppm'de sinyal vermektedir.

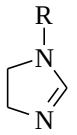


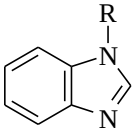
Şekil 3.11 13 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

3.3 Pd(II)-Azol Komplekslerinin Sentezi

Pd(II)-azol kompleksleri şema 3.4'e göre sentezlenmiştir.







R= $CH_2C_6H_4$-4-$C(CH_3)_3$ **14**

R= $CH_2C_6H_4$-2-CH_3 **15**
$CH_2C_6H_3$-3,5-$(CH_3)_2$ **16**
$CH_2C_6H_3$-3,5-$(C(CH_3)_3)_2$ **17**
COC_6H_2-3,4,5-$(OCH_3)_3$ **18**

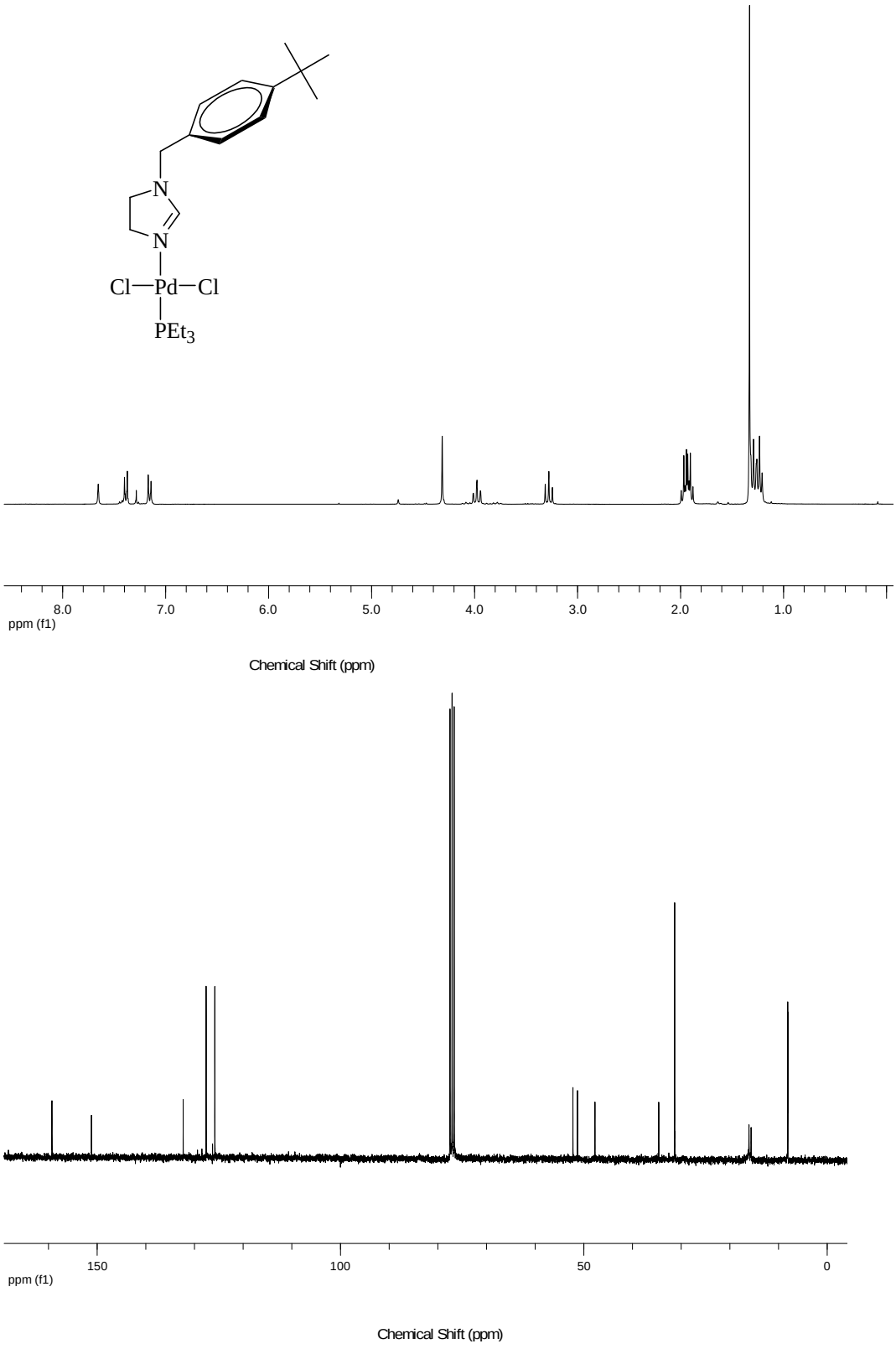
Şema 3.4 Sentezlenen Pd(II)-Azol Kompleksleri

Sentezlenen Pd(II)-azol komplekslerine ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.12-3.16'da verilmiştir.

14 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda imidazolinin **2** konumundaki C**H** hidrojeni δ = 7.63 ppm'de singlet, imidazolin halka NC**H**$_2$C**H**$_2$N hidrojenleri ise δ = 3.95 ppm ve 3.25 ppm'de triplet (^3J = 10.5 Hz) olarak sinyal vermektedir. 4-ter-bütilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6\mathbf{H}_4(C(CH_3)_3)$-4 hidrojenleri δ = 7.36 ppm'de dublet (^3J = 8.4 Hz), 7.13 ppm'de dublet (^3J = 8.1 Hz), NC**H**$_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4 hidrojenleri δ = 4.29 ppm'de singlet, $NCH_2C_6H_4(C(C\mathbf{H}_3)_3)$-4 hidrojenleri δ = 1.30 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Trietilfosfin grubuna ait P(C**H**$_2CH_3)_3$ hidrojenleri δ = 1.90 ppm'de kuartet (^3J = 7.5 Hz), P($CH_2C\mathbf{H}_3)_3$ hidrojenleri δ = 1.21 ppm'de triplet (^3J = 7.8 Hz) olarak sinyal vermektedir.

14 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda imidazolinin 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon δ = 159.3 ppm'de, imidazolin halka N**C**H$_2$**C**H$_2$N karbonları δ = 52.2 ppm ve δ= 47.7 ppm' de sinyal vermektedir. 4-ter-bütilbenzil

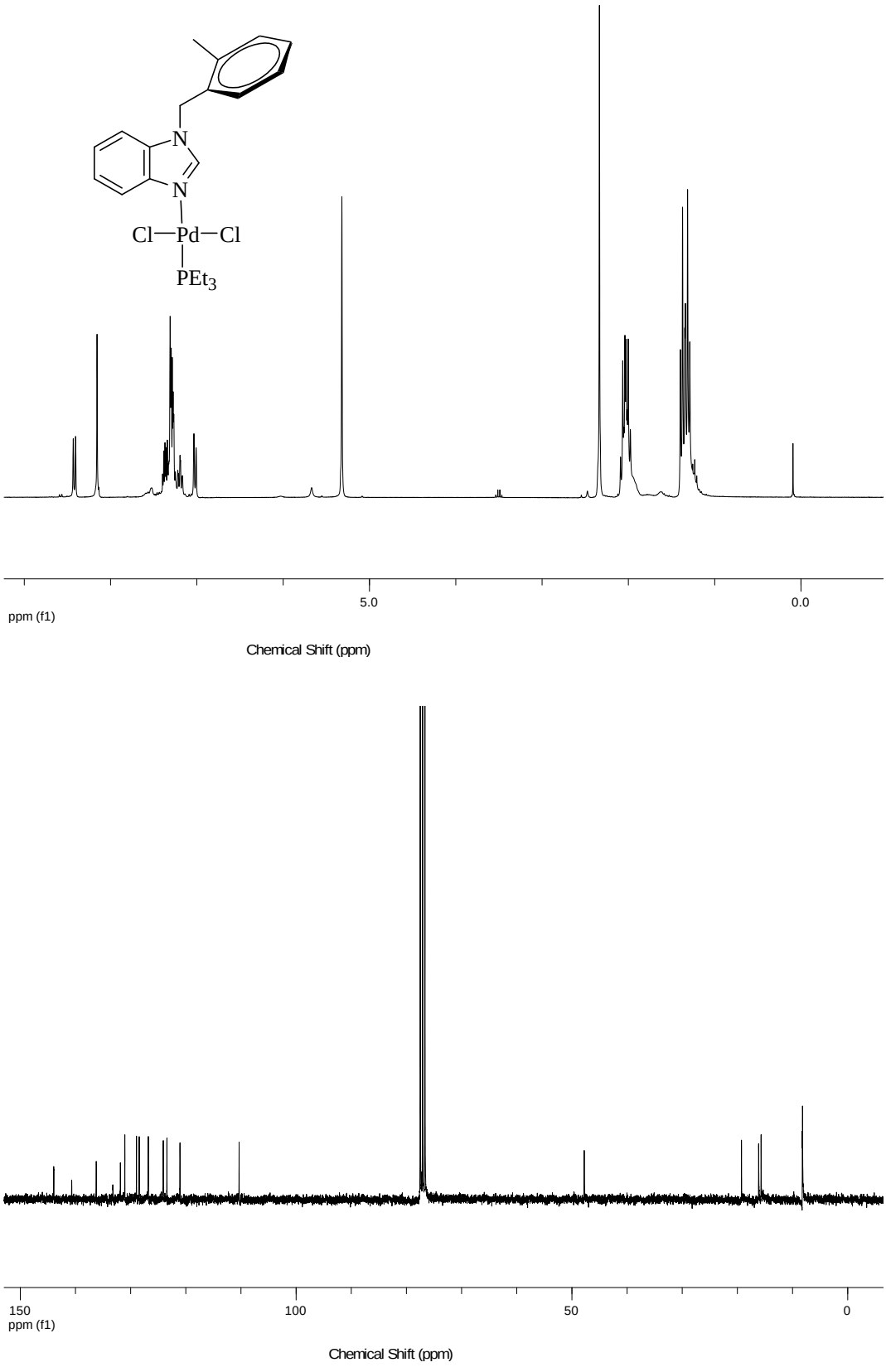
grubuna ait $NCH_2\mathbf{C}_6H_4(C(CH_3)_3)$-4 karbonları δ= 151.2, 132.3, 127.6 ve 125.8 ppm' de, $N\mathbf{C}H_2C_6H_4(C(CH_3)_3)$-4 karbonu δ= 51.3 ppm'de, $NCH_2C_6H_4(\mathbf{C}(CH_3)_3)$-4 karbonu δ= 34.6 ppm'de, $NCH_2C_6H_4(C(\mathbf{C}H_3)_3)$-4 karbonları δ= 31.3 ppm'de gelmektedir. Trietilfosfin grubuna ait $P(\mathbf{C}H_2CH_3)_3$ karbonları δ = 16.1 ve 15.6 ppm'de ve $P(CH_2\mathbf{C}H_3)_3$ karbonları δ = 8.1 ve 8.0 ppm'de gelmektedir.



Şekil 3.12 14 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

15 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda benzimidazolün **2** konumundaki C**H** hidrojeni δ = 8.16 ppm'de singlet, benzimidazol halka $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenleri ve $NCH_2C_6\mathbf{H}_4CH_3$-2 hidrojenlerinden bir tanesi δ = 7.40-7.34 ppm ve δ = 7.33-7.25 ppm'de multiplet olarak gelmektedir. 2-metilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6\mathbf{H}_4CH_3$-2 hidrojenleri δ = 8.42 ppm'de dublet (^{3}J = 7.8 Hz), δ = 7. 22 ppm'de tripletin dubleti (^{3}J = 7.1 Hz, ^{4}J = 1.8 Hz) ppm'de ve δ = 7. 02 ppm'de dublet (^{3}J = 7.5 Hz), $NC\mathbf{H}_2C_6H_4CH_3$-2 hidrojenleri δ = 5.32 ppm'de singlet, $NCH_2C_6H_4C\mathbf{H}_3$-2 hidrojenleri δ = 2.33 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Trietilfosfin grubuna ait $P(C\mathbf{H}_2CH_3)_3$ hidrojenleri δ = 2.04 ppm'de kuartet (^{3}J = 7.5 Hz), $P(CH_2C\mathbf{H}_3)_3$ hidrojenleri δ = 1.37 ppm ve δ = 1.31 ppm'de triplet (^{3}J = 7.5 Hz) olarak sinyal vermektedir.

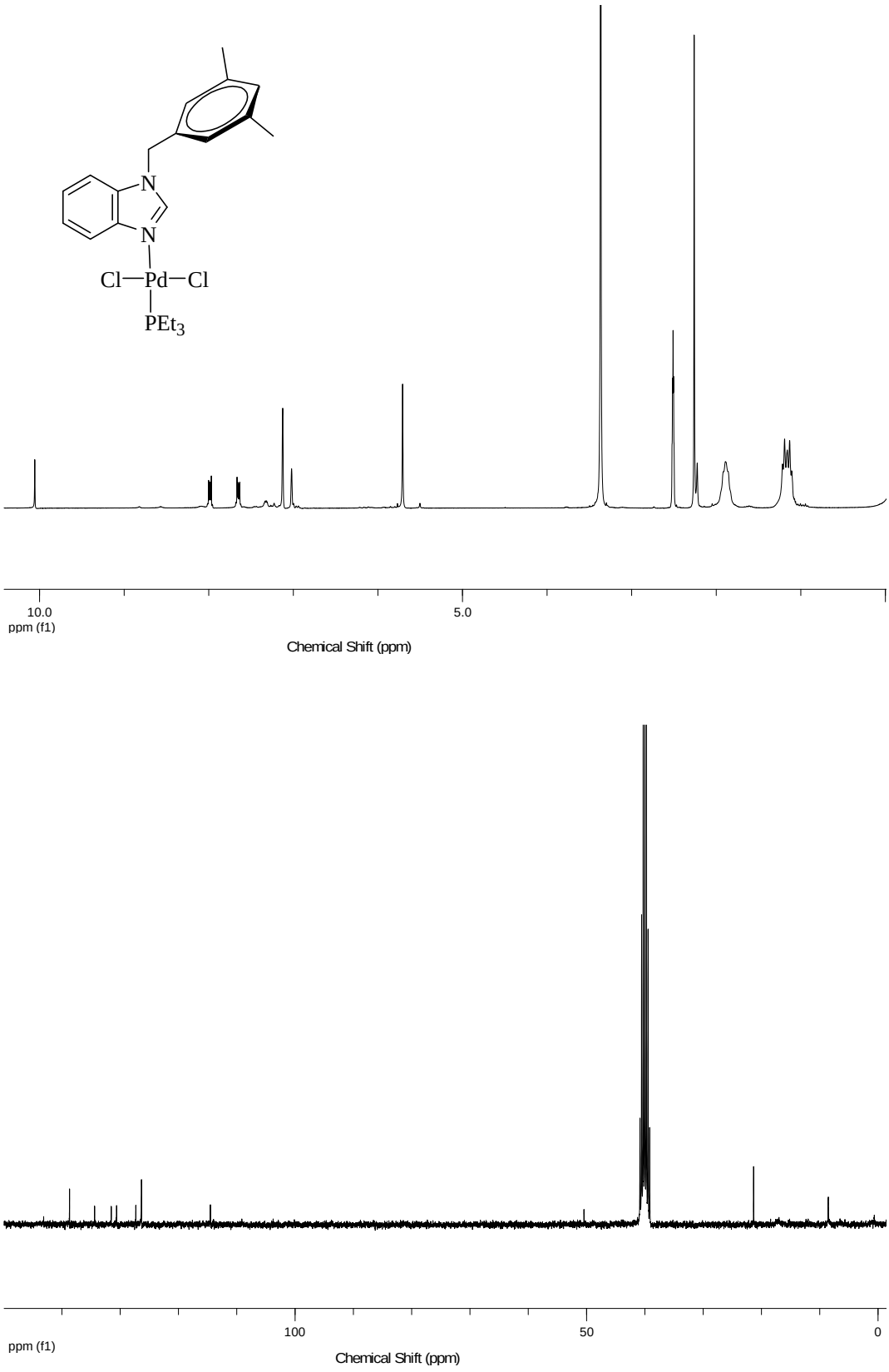
15 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda spektrumunda benzimidazolün **2** konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon δ = 143.9 ppm'de, benzimidazol halka $N\mathbf{C}_6H_4N$ karbonları δ = 140.7, 124.1, 123.4, 121.0 ve 110.3 ppm' de sinyal vermektedir 2-metilbenzil grubuna ait $NCH_2\mathbf{C}_6H_4CH_3$-2 karbonları δ= 136.2, 133.2, 131.8, 131.0, 128.9, 128.4 ve 126.8 ppm' de, $N\mathbf{C}H_2C_6H_4CH_3$-2 karbonu δ= 47.8 ppm'de, , $NCH_2C_6H_4\mathbf{C}H_3$-2 karbonu δ= 19.2 ppm'de gelmektedir. Trietilfosfin grubuna ait $P(\mathbf{C}H_2CH_3)_3$ karbonları δ = 16.1 ve 15.7 ppm'de ve $P(CH_2\mathbf{C}H_3)_3$ karbonları δ = 8.2 ppm'de gelmektedir.



Şekil 3.13 15 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumlar

16 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda benzimidazolün **2** konumundaki C**H** hidrojeni δ = 10.06 ppm'de singlet, benzimidazol halka $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenleri δ = 8.00-7.97 ppm ve δ = 7.66-7.63 ppm'de multiplet olarak gelmektedir. 3,5-dimetilbenzil grubuna ait $NCH_2C_6\mathbf{H}_3(CH_3)_2$-3,5 hidrojenleri δ = 7.12 ppm ve δ = 7.02 ppm'de singlet, $NC\mathbf{H}_2C_6H_3(CH_3)_2$-3,5 hidrojenleri δ = 5.71 ppm'de singlet, $NCH_2C_6H_3(C\mathbf{H}_3)_2$-3,5 hidrojenleri δ = 2.26 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Trietilfosfin grubuna ait $P(C\mathbf{H}_2CH_3)_3$ hidrojenleri δ = 2.51 ppm'de kuartet (^{3}J = 1.8 Hz), $P(CH_2C\mathbf{H}_3)_3$ hidrojenleri δ = 1.19 ppm ve δ = 1.13 ppm'de triplet (^{3}J = 7.2 Hz) olarak sinyal vermektedir.

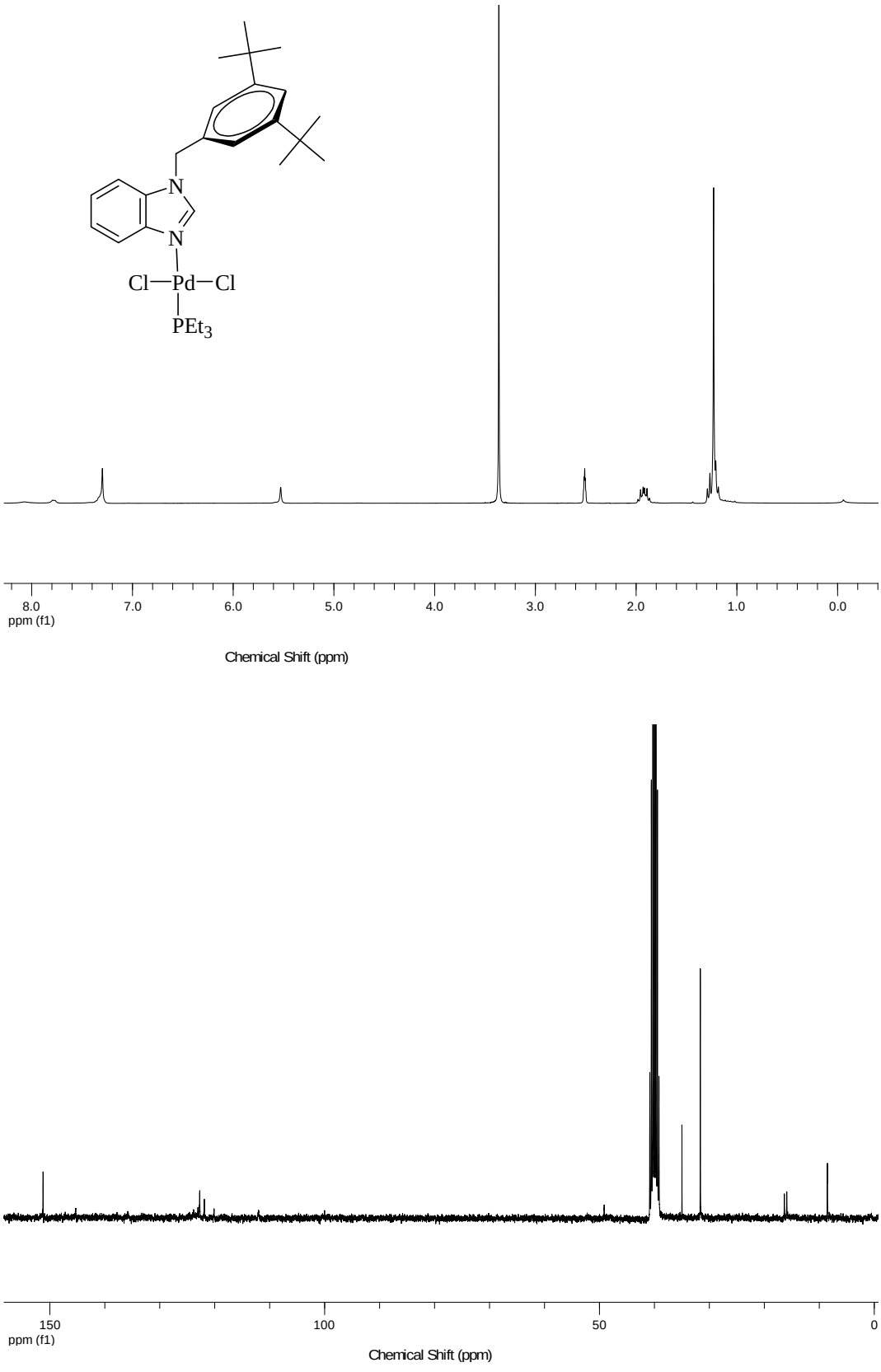
16 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda spektrumunda benzimidazolün **2** konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon δ = 143.1 ppm'de, benzimidazol halka $N\mathbf{C}_6H_4N$ karbonları δ = 138.7, 127.3, 114.5 ve 109.1 ppm' de sinyal vermektedir. 3,5-dimetilbenzil grubuna ait $NCH_2\mathbf{C}_6H_3(CH_3)_2$-3,5 karbonları δ= 134.4, 131.5, 130.6 ve 126.3 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}_6H_3(CH_3)_2$-3,5 karbonu δ= 50.4 ppm'de, $NCH_2C_6H_3(\mathbf{C}H_3)_2$-3,5 karbonu δ= 21.3 ppm'de gelmektedir. Trietilfosfin grubuna ait $P(\mathbf{C}H_2CH_3)_3$ karbonları δ = 17.0 ppm'de ve $P(CH_2\mathbf{C}H_3)_3$ karbonları δ = 8.5 ppm'de gelmektedir.



Şekil 3.14 16 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

17 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda benzimidazolün **2** konumundaki C**H** hidrojeni δ = 8.84 ppm'de geniş singlet, benzimidazol halka $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenleri ve $NCH_2C_6\mathbf{H}_3(C(CH_3)_3)_2$-3,5 hidrojenleri δ = 8.07 ppm'de singlet, δ = 7.78 ppm'de dublet (^{3}J = 6.3 Hz) ve δ = 7.30 ppm'de singlet olarak gelmektedir. 3,5-di-*ter*-benzil grubuna ait $NC\mathbf{H}_2C_6H_3(C(CH_3)_3)_2$-3,5 hidrojenleri δ = 5.53 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Trietilfosfin grubuna ait $P(C\mathbf{H}_2CH_3)_3$ hidrojenleri δ =1.95 ppm ve 1.91 ppm'de kuartet (^{3}J = 7.5 Hz), $P(CH_2C\mathbf{H}_3)_3$ hidrojenleri ve 3,5-di-*ter*-benzil grubuna ait $NCH_2C_6H_3(C(C\mathbf{H}_3)_3)_2$-3,5 hidrojenleri ise δ = 1.29-1.18 ppm'de multiplet olarak gelmektedir.

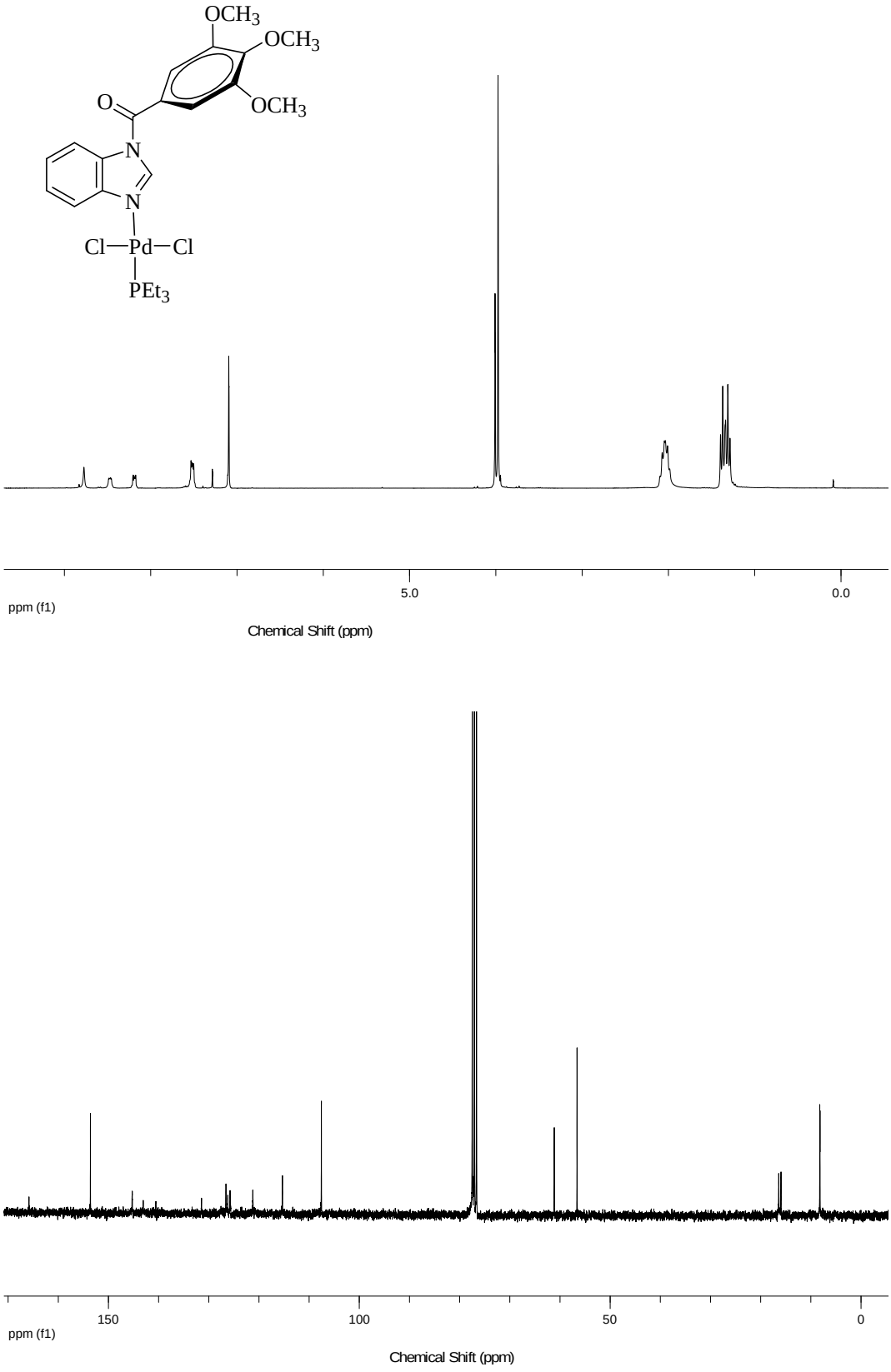
17 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda spektrumunda benzimidazolün **2** konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon δ = 151.2 ppm'de, benzimidazol halka $N\mathbf{C}_6H_4N$ karbonları δ = 145.3, 123.9, 122.7, 121.8, 120.1, 116.8, 112.0 ve 104.7 ppm' de sinyal vermektedir. 3,5-di-*ter*-benzil grubuna ait $NCH_2\mathbf{C}_6H_3(C(CH_3)_3)_2$-3,5 karbonları δ= 137.8, 135.8, ve 130.9 ppm' de, $N\mathbf{C}H_2C_6H_3(C(CH_3)_3)_2$-3,5 karbonu δ= 49.1 ppm'de, $NCH_2C_6H_3(\mathbf{C}(CH_3)_3)_2$-3,5 karbonu δ= 34.9 ppm'de, $NCH_2C_6H_3(C(\mathbf{C}H_3)_3)_2$-3,5 karbonu δ= 31.6 ppm'de gelmektedir. Trietilfosfin grubuna ait $P(\mathbf{C}H_2CH_3)_3$ karbonları δ = 16.3 ve 15.9 ppm'de ve $P(CH_2\mathbf{C}H_3)_3$ karbonları δ = 8.5 ppm'de gelmektedir.



Şekil 3.15 17 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

18 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda benzimidazolün **2** konumundaki C**H** hidrojeni δ = 8.77 ppm'de singlet, benzimidazol halka $NC_6\mathbf{H}_4N$ hidrojenleri ise δ = 8.48-8.45 ppm, δ = 8.20-8.17 ppm ve δ = 7.53-7.50 ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. 3,4,5-trimetoksibenzoil grubuna ait $COC_6\mathbf{H}_2(OCH_3)_3$-3,4,5 hidrojeni δ = 7.09 ppm'de singlet, $COC_6H_2(OC\mathbf{H}_3)_3$-3,4,5 hidrojenleri δ = 4.00 ppm ve δ = 3.97 ppm'de singlet olarak gözlenmektedir. Trietilfosfin grubuna ait $P(C\mathbf{H}_2CH_3)_3$ hidrojenleri δ = 2.05 ve 2.03 ppm'de kuartet (^{3}J = 7.6 Hz) ve $P(CH_2\mathbf{C}H_3)_3$ hidrojenleri δ = 1.37 ppm ve 1.31 (^{3}J = 7.5 Hz) ppm'de triplet olarak gelmektedir.

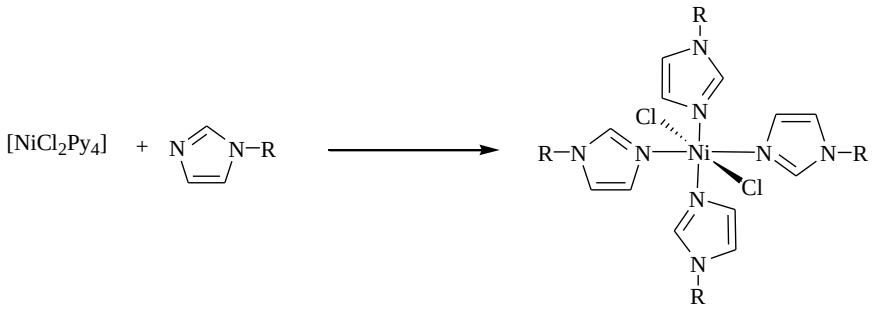
18 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda benzimidazolün **2** konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon δ = 153.6 ppm'de, benimidazol halka $N\mathbf{C}_6H_4N$ karbonları δ = 142.5, 140.0, 126.9, 120.3 ve 114.9 ppm' de sinyal vermektedir. 3,4,5-trimetoksibenzoil grubuna ait $\mathbf{C}OC_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5 karbonları δ = 166.5 ppm, $CO\mathbf{C}_6H_2(OCH_3)_3$-3,4,5 karbonları δ = 145.5, 131.6 ve 107.5 ppm'de, $COC_6H_2(O\mathbf{C}H_3)_3$-3,4,5 karbonları δ = 61.1 ve 56.8 ppm'de gelmektedir. Trietilfosfin grubuna ait $P(\mathbf{C}H_2CH_3)_3$ karbonları δ = 16.4 ve 15.9 ppm'de ve $P(CH_2\mathbf{C}H_3)_3$ karbonları δ = 8.2 ve 8.17 ppm'de gelmektedir.



Şekil 3.16 18 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

3.4 Ni(II)-Azol Komplekslerinin Sentezi

Ni(II)-azol komplekleri şema 3.5'e göre sentezlenmiştir.



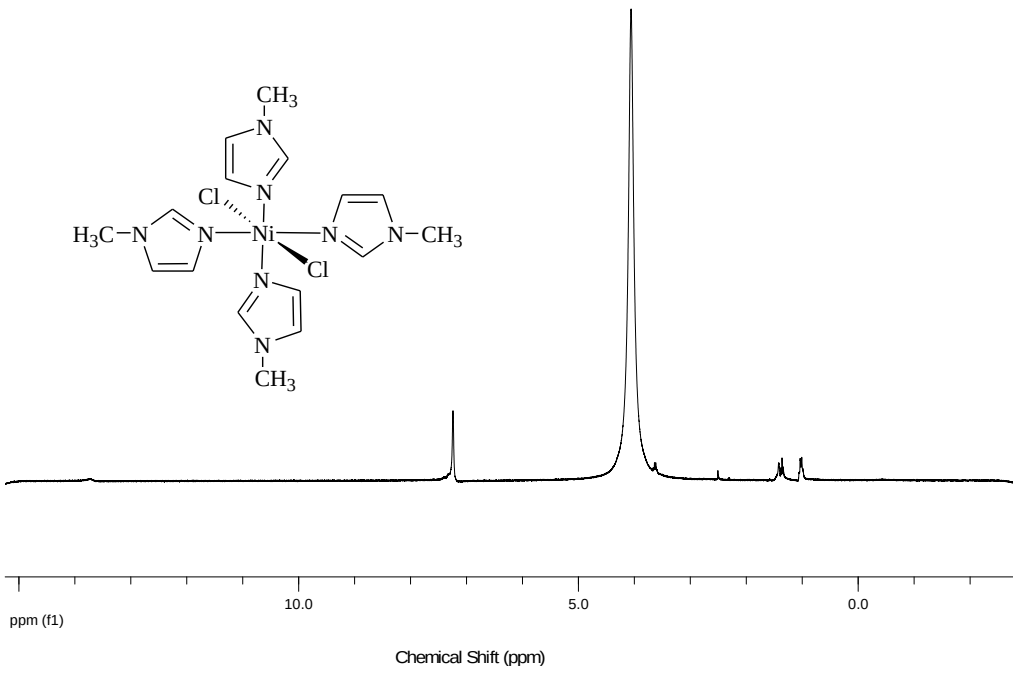
R= CH_3 **19**

$C_6H_4(CH(CH_3)_2)_2$-2,6 **20**

Şema 3.5 Sentezlenen Ni(II)-Azol Kompleksleri

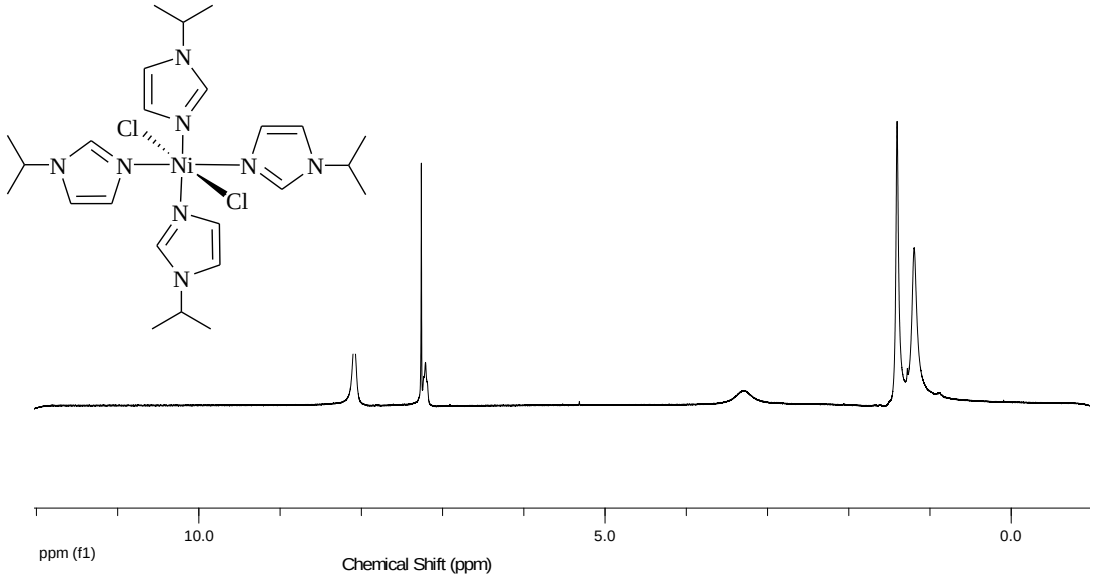
Sentezlenen Ni(II) komplekslerine ait ^1H spektrumları ve ORTEP diyagramları şekil 3.17-3.19'da verilmiştir.

19 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda imidazol halkasına bağlı C**H₃** hidrojenleri δ = 4.06 ppm'de geniş singlet olarak sinyal vermektedir.



Şekil 3.17 19 Bileşiğine ait ^1H spektrumu

20 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda aromatik C**H** hidrojenleri δ = 8.08 ppm'de geniş singlet ve δ = 7.21 ppm'de triplet (^{3}J = 5.8 Hz) olarak sinyal vermektedir. İmidazol halkasına bağlı olan C**H**$(CH_3)_2$ hidrojenleri δ = 3.29 ppm'de, CH$(C\mathbf{H_3})_2$ hidrojenleri δ = 1.41 ppm'de ve δ = 1.20 ppm'de geniş singlet olarak gelmektedir



Şekil 3.18 20 Bileşiğine ait ^{1}H spektrumu

Nikel kompleksi **20**'nin X-ışını kırınım çalışmaları yapılmış ve şekil 3.19'da ORTEP diyagramı verilmiştir.

X-ışını kırınım çalışmaları için uygun kristaller kompleks **20** nin diklormetan içindeki çözeltisine hekzanın difüzyonu ile elde edilmiştir. P-1 uzay grubunda ve triklinik kristal örgü sisteminde olan $\mathbf{NiC_{60}H_{80}Cl_2N_8}$ kristaline ait veriler şöyledir:

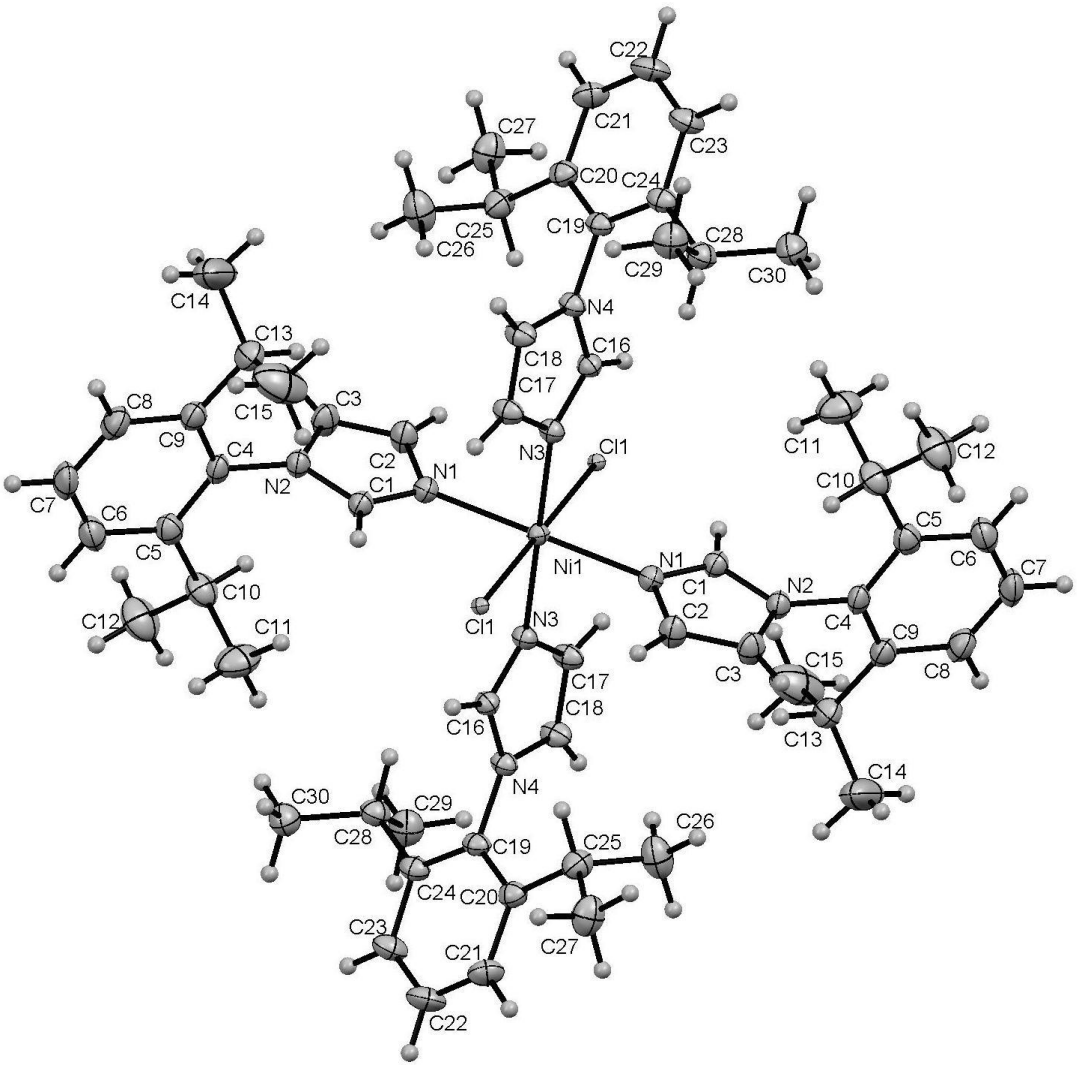
Formül ağırlığı, Mr = 1042.91 a.k.b,

Birim hücre sabitleri, a = 8.8698(1), b = 12.5988(3), c = 13.6794(3) Å,

$\alpha = 75.208$, β = 75.189(1)^{o}, γ= 83.720(2),

Birim Hücre Hacmi, V = 1427.30(5) Å^{3},

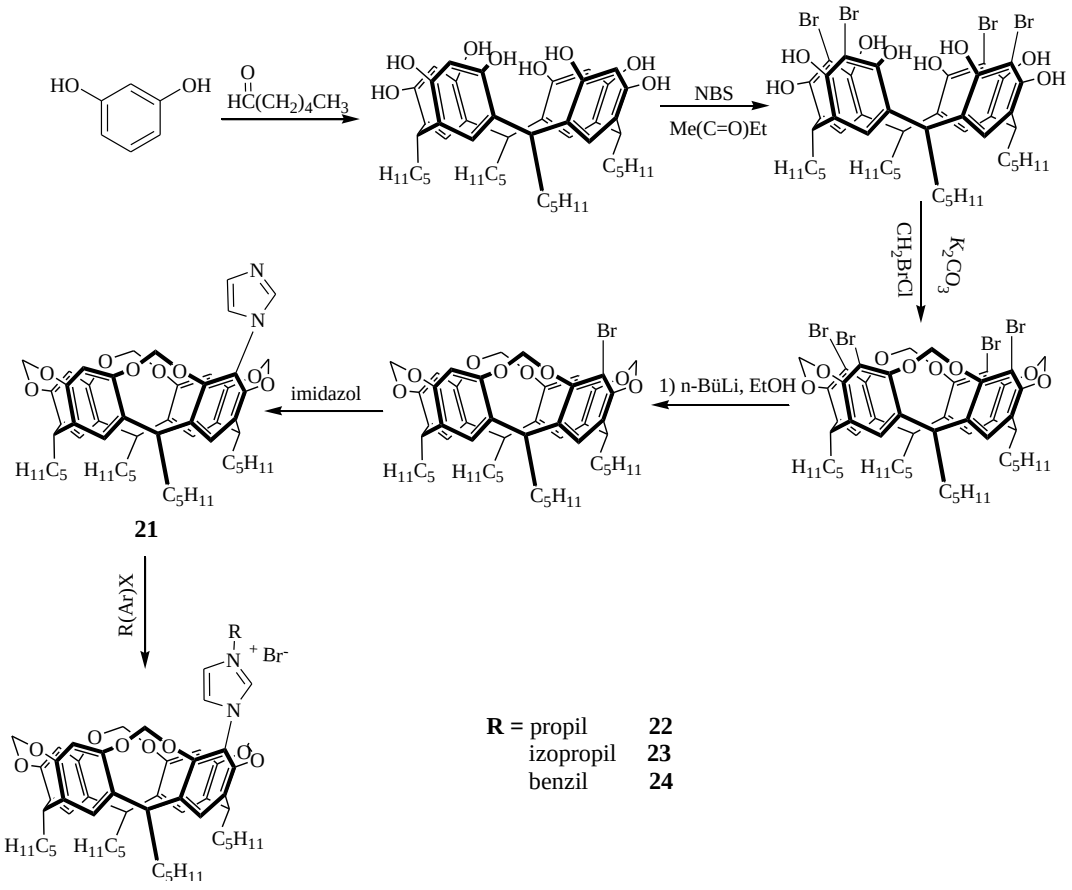
Birim hücredeki molekül sayısı, Z = 2



Şekil 3.19 20 Kompleksine ait ORTEP diyagramı. Bazı bağ uzunlukları ve açılar: Ni(1)-Cl(1) 2.5380 (5), Ni(1)-N(1) 2.109(2), Ni(1)-N(3) 2.091(2), N(1)-C(1) 1.313(3), N(1)-C(2) 1.379(4), N(2)-C(1) 1.353(3), N(2)-C(3) 1.377(4), C(2)-C(3) 1.360(4); N(1)-Ni(1)-N(1) 180.0, Cl(1)-Ni(1)-Cl(1) 180.0, N(3)-Ni(1)-N(1) 93.72 ve N(1)-Ni(1)-Cl(1) 89.36(6).

3.5 Resorsinaren-imidazol Tuzlarının Sentezi

Resorsinaren-imidazol tuzları şema 3.6'ya göre sentezlenmiştir.



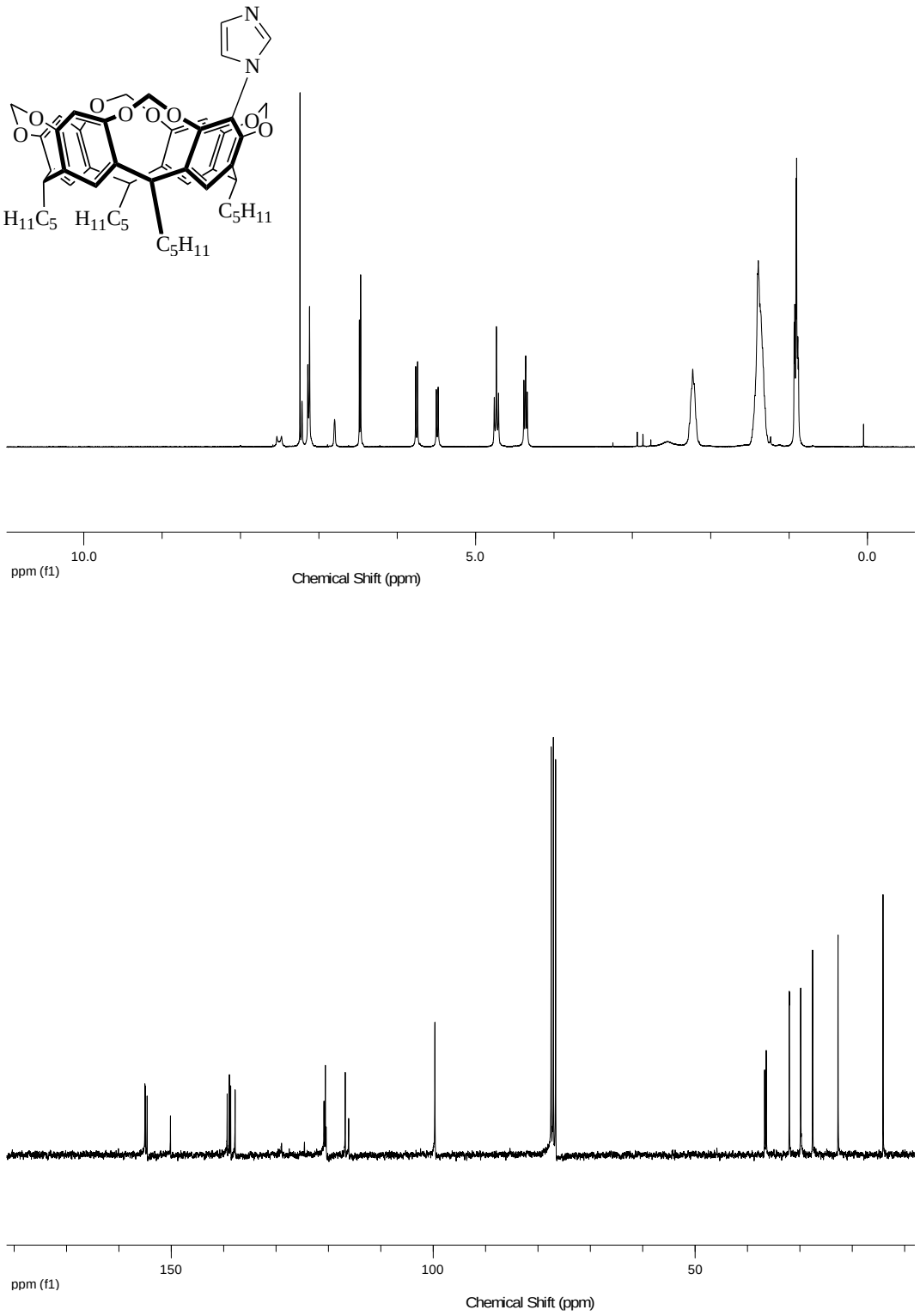
Şema 3.6 Sentezlenen resorsinaren-imidazol ligantları

Sentezlenen resorsinaren-imidazol tuzlarına ait ^{1}H, ^{13}C NMR spektrumları ve ORTEP diyagramları şekil 3.20-3.26'da verilmiştir.

21 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda imidazolün 2 konumundaki C**H** hidrojeni δ = 7.44 ppm'de geniş singlet, imidazol halka NC**H**C**H**N hidrojenleri δ = 7.16 ve 6.83 ppm'de geniş singlet olarak sinyal vermektedir. Resorsinaren kavitantındaki aromatik C**H** hidrojenleri δ = 7.23, 7.13, 6.50 ve 6.49 ppm'de singlet,

OC**H**$_2$O hidrojenleri δ = 5.77 ve 4.40 ppm'de (^2J = 7.2 Hz) ve δ = 5.51 ve 4.37 ppm'de (^2J = 6.9 Hz) AB spin sisteminde sinyal vermektedir. Pentil gruplarını resorsinaren kavitantına bağlayan C**H** hidrojenleri δ = 4.75 ppm'de triplet (^3J = 8.1 Hz) olarak gelmektedir. Resorsinaren kavitantına bağlı pentil gruplarının C**H$_2$**CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 2.29-2.20 ppm'de multiplet, CH$_2$C**H$_2$**C**H$_2$**C**H$_2$**CH$_3$ hidrojenleri δ = 1.48-1.30 ppm'de multiplet, CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H$_3$** hidrojenleri δ = 0.93 ppm'de triplet (^3J = 7.0 Hz) ve δ = 0.92 ppm'de triplet (^3J = 7.0 Hz) olarak gelmektedir.

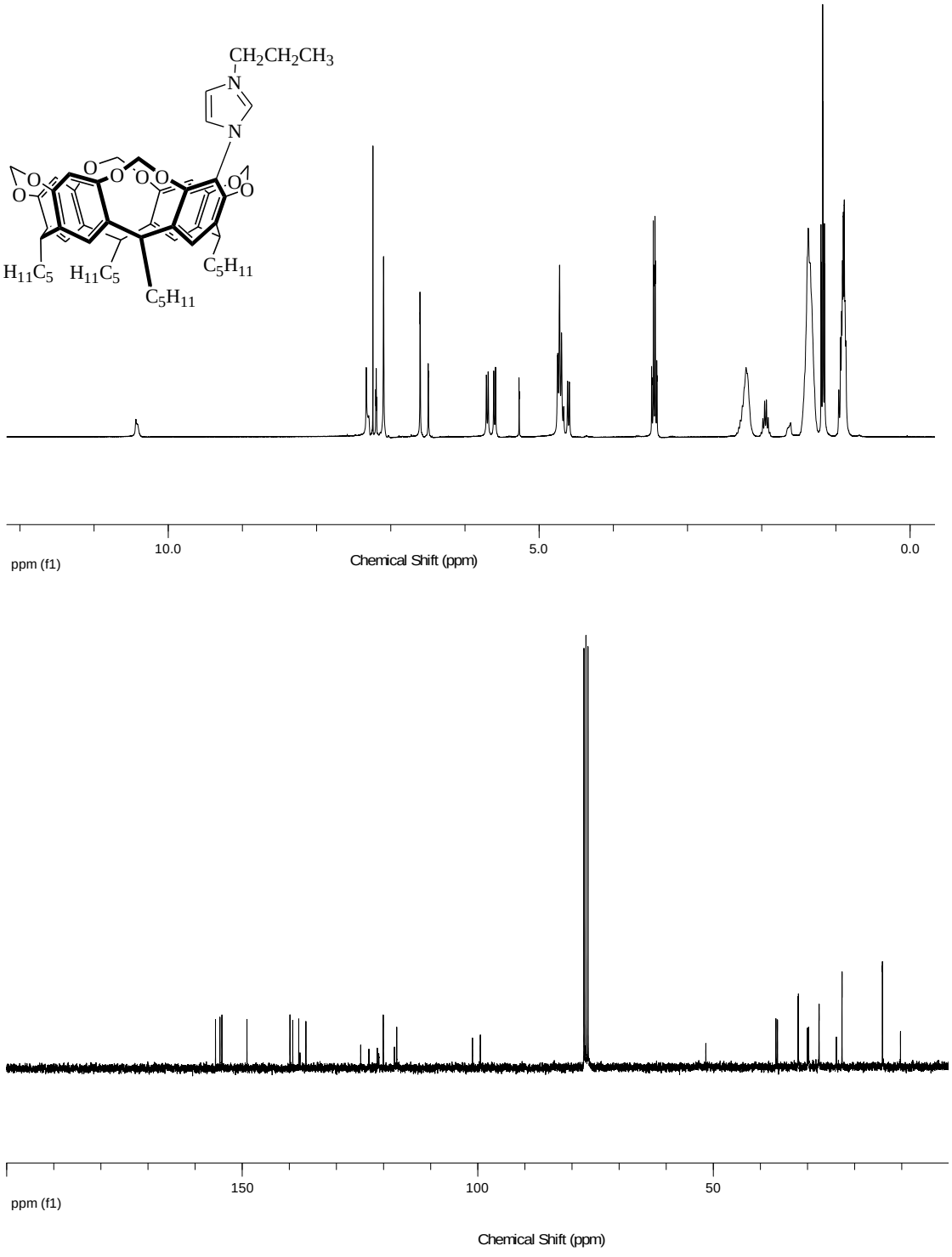
21 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda resorsinaren kavitantındaki aromatik kuatarner karbonlar δ = 155.03, 154.90, 154.60, 150.15, 139.32, 138.90, 138.64, 137.80 ppm'de, aromatik **C**H karbonları δ = 120.84, 120.57, 120.42, 116.78, 116.13 ppm'de, O**C**H$_2$O karbonları δ = 99.66 ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol halkasının 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon δ = 137.88 ppm'de ve imidazol halka N**C**H**C**HN karbonları δ = 128.94 ve 124.57 ppm'de singlet olarak gelmektedir. Pentil gruplarını resorsinaren kavitantına bağlayan **C**H karbonları δ = 36.72 ve 36.40 ppm'de, pentil gruplarının CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 32.01 ppm'de, **C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 29.83 ppm'de, CH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 27.55 ppm'de, CH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_3$ δ = 22.70 ppm'de ve CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_3$ δ = 14.11 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.20 21 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

22 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda imidazolün 2 konumundaki C**H** hidrojeni δ = 10.44 ppm'de singlet, imidazol halka NC**H**C**H**N hidrojenleri δ = 7.33 ve 7.19 ppm'de geniş singlet olarak sinyal vermektedir. Resorsinaren kavitantındaki aromatik C**H** hidrojenleri δ = 7.30, 7.10, 6.60 ve 6.49 ppm'de singlet, OC**H**$_2$O hidrojenleri δ = 5.70 ve 4.60 ppm'de (^{2}J = 7.2 Hz), ve δ = 5.60 ve 4.74 ppm'de (^{2}J = 7.2 Hz) AB spin sisteminde sinyal vermektedir. Pentil gruplarını resorsinaren kavitantına bağlayan C**H** hidrojenleri δ = 4.70 ppm'de triplet (^{3}J = 8.7 Hz) olarak gelmektedir. Resorsinaren kavitantına bağlı pentil gruplarının C**H$_2$**CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 2.32-2.14 ppm'de multiplet, CH$_2$C**H$_2$**C**H$_2$**C**H$_2$**CH$_3$ hidrojenleri δ = 1.44-1.28 ppm'de multiplet, CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H$_3$** hidrojenleri δ =0.90 ppm'de triplet (^{3}J = 7.2 Hz) ve δ = 0.89 ppm'de triplet (^{3}J = 7.0 Hz) olarak gelmektedir. İmidazol halkasına bağlı olan NC**H$_2$**CH$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 4.72 ppm'de triplet (^{3}J = 7.5 Hz), NCH$_2$C**H$_2$**CH$_3$ hidrojenleri δ = 1.95 ppm'de hekstet (^{3}J = 7.2 Hz) NCH$_2$CH$_2$C**H$_3$** hidrojenleri δ = 0.94 ppm'de triplet, (^{3}J = 7.2 Hz) sinyal vermektedir.

22 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda resorsinaren kavitantındaki aromatik kuaterner karbonlar δ δ = 155.66, 154.72, 154.30, 148.80, 139.85, 139.26, 137.90, 136.47, 120.99 ppm'de, aromatik **C**H karbonları δ = 121.31, 120.05, 117.68, 117.19 ppm'de, O**C**H$_2$O karbonları δ = 101.11 ve 99.46 ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol halkasının 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon δ =137.72 ppm'de ve imidazol halka N**C**H**C**HN karbonları δ = 124.84 ve 123.10 ppm'de singlet olarak gelmektedir. Pentil gruplarını resorsinaren kavitantına bağlayan **C**H karbonları δ = 36.70 ve 36.37 ppm'de, pentil gruplarının CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 32.03 ve 31.92 ppm'de, **C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 30.01 ve 29.76 ppm'de, CH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 27.55 ppm'de, CH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_3$ karbonları δ = 22.68 ppm'de ve CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_3$ karbonları δ = 14.08 ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol halkasına bağlı olan **C**H$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 51.58 ppm'de, CH$_2$**C**H$_2$CH$_3$ karbonları δ = 23.87 ppm'de CH$_2$CH$_2$**C**H$_3$ karbonları δ = 10.26 ppm'de gelmektedir.



Şekil 3.21 22 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

İmidazolyum tuzu **22**'nin X-ışını kırınım çalışmaları yapılmış ve şekil 3.22'de ORTEP diyagramı verilmiştir.

X-ışını kırınım çalışmaları için uygun kristaller, **22**'nin diklormetan içindeki çözeltisine izopropileterin yavaş difüzyonu ile elde edilmiştir. P-1 uzay grubunda ve triklinik kristal örgü sisteminde olan $\mathbf{C_{58}H_{73}BrN_2O_8}\bullet 2C_6H_{14}O$ kristaline ait veriler şöyledir:

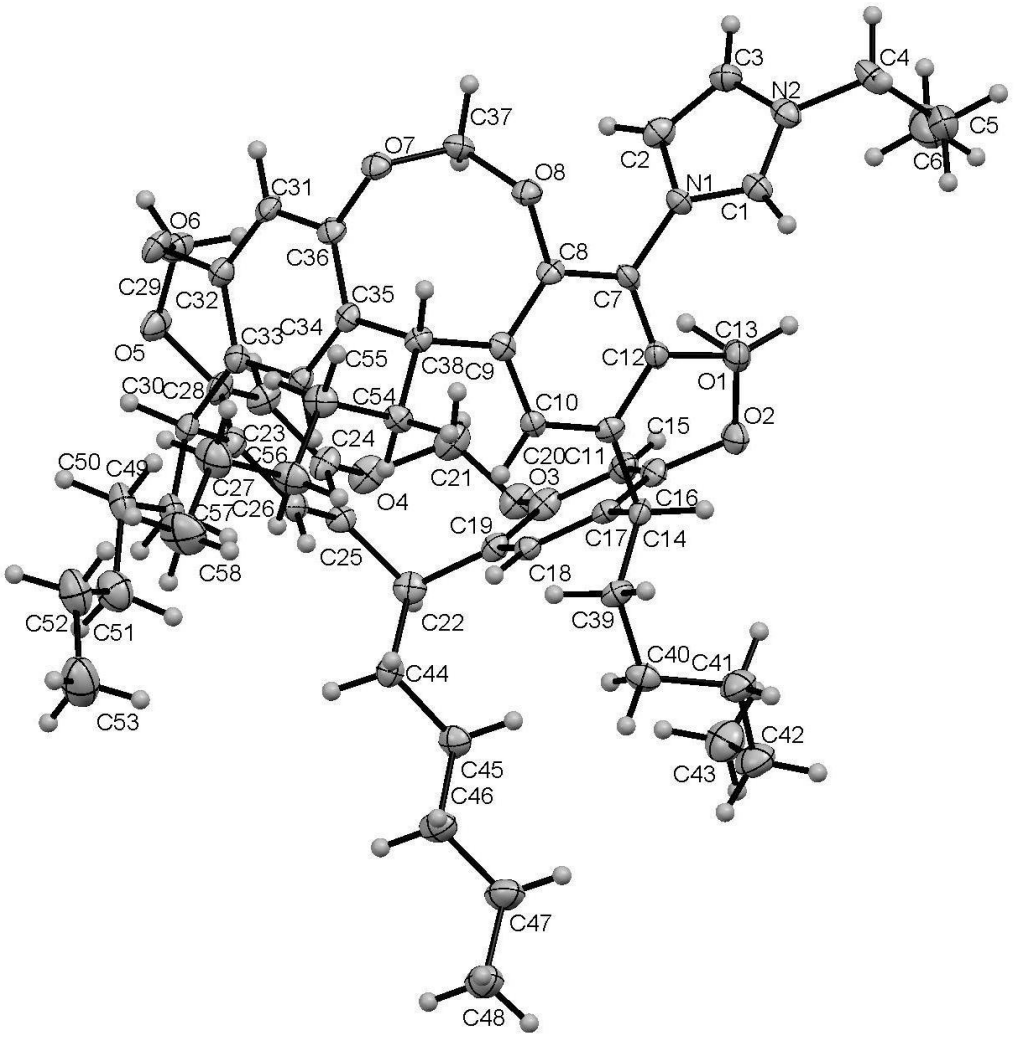
Formül ağırlığı, Mr = 1210.43 a.k.b,

Birim hücre sabitleri, a = 16.0120(5), b = 19.6770(5), c = 24.2760(8) Å,

α = 110.758(3), β = 98.915(3), γ = 105.457(2)°,

Birim Hücre Hacmi, V = 6624.1(3) Å^3,

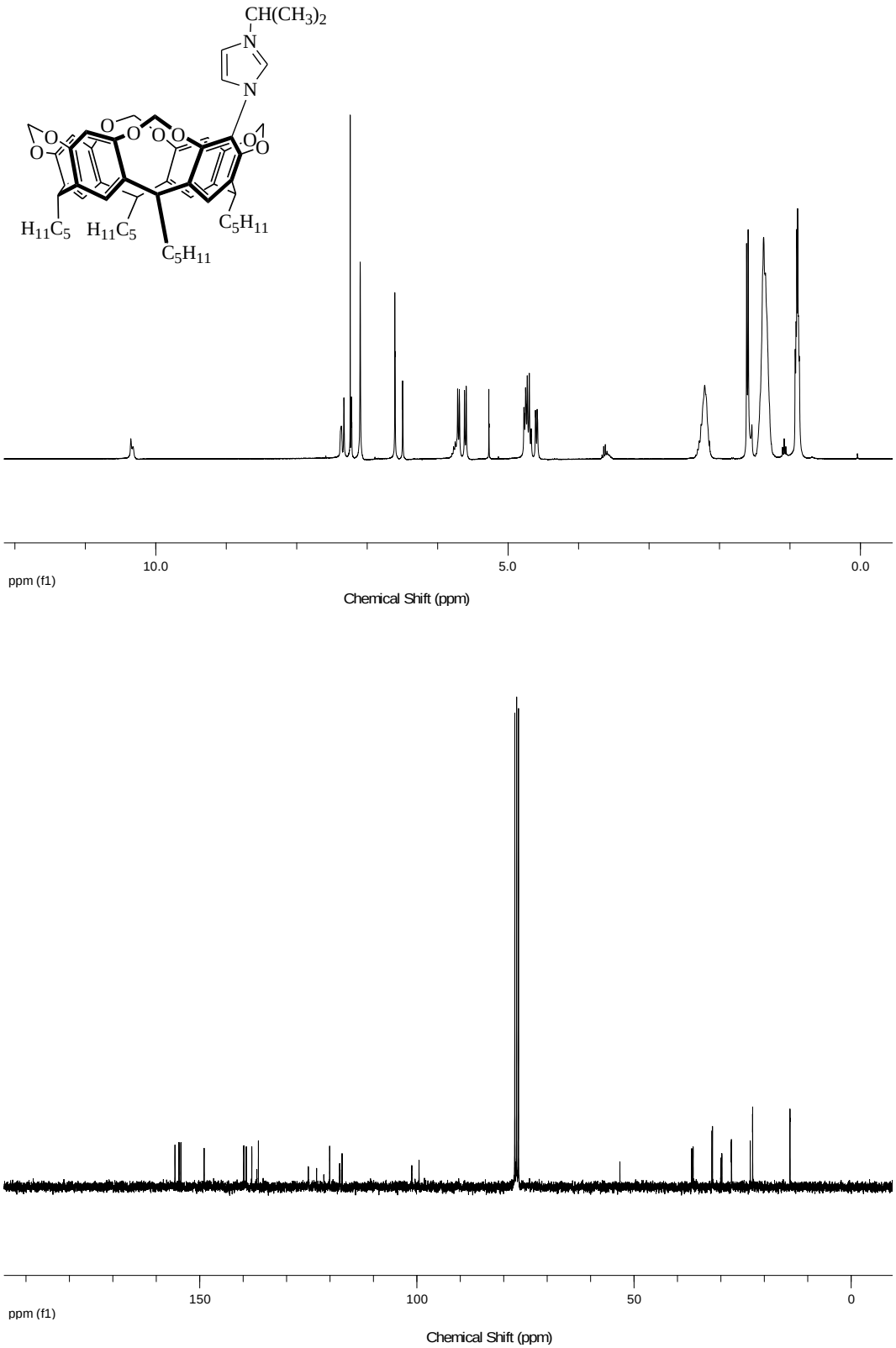
Birim hücredeki molekül sayısı, Z = 2



Şekil 3.22 22 Bileşiğine ait ORTEP diyagramı. Bazı bağ uzunlukları ve açılar: N(1)-C(1) 1.343(6), N(1)-C(7) 1.430(5), N(1)-C(2) 1.386(6), N(2)-C(3) 1.383(6), N(2)-C(1) 1.320(6), N(2)-C(4) 1.476(6), C(2)-C(3) 1.345(7), C(4)-C(5) 1.516(7), C(5)-C(6) 1.510(8); C(1)-N(1)-C(2) 108.4(4), N(2)-C(1)-N(1) 108.1(4), C(1)-N(1)-C(7) 125.2(4), C(3)-N(2)-C(4) 125.5(4), C(2)-N(1)-C(7) 126.3(4), C(1)-N(2)-C(3) 109.6(4), C(1)-N(2)-C(4) 124.8(4), C(3)-C(2)-N(1) 107.2(4), N(2)-C(4)-C(5) 112.3(4) ve N(1)-C(7)-C12(1) 119.5(4).

23 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda imidazolün 2 konumundaki C**H** hidrojeni δ = 10.36 ppm'de singlet, imidazol halka NC**H**C**H**N hidrojenleri δ = 7.36 ve 7.22 ppm'de geniş singlet olarak sinyal vermektedir. Resorsinaren kavitantındaki aromatik C**H** hidrojenleri δ = 7.33, 7.10, 6.61 ve 6.50 ppm'de singlet, OC**H**$_2$O hidrojenleri δ = 5.70 ve 4.60 ppm'de (^{2}J = 7.2 Hz) ve δ = 5.61 ve 4.76 ppm'de (^{2}J = 7.5 Hz) AB spin sisteminde sinyal vermektedir. Pentil gruplarını resorsinaren kavitantına bağlayan C**H** hidrojenleri δ = 4.70 ppm'de triplet (^{3}J = 8.4 Hz) olarak gelmektedir. Resorsinaren kavitantına bağlı pentil gruplarının C**H$_2$**CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 2.31-2.16 ppm'de multiplet, CH$_2$C**H$_2$**C**H$_2$**C**H$_2$**CH$_3$ hidrojenleri δ = 1.44-1.28 ppm'de multiplet, CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H$_3$** hidrojenleri δ =0.91 ppm'de triplet (^{3}J = 7.0 Hz) ve δ = 0.89 ppm'de triplet (^{3}J = 7.0 Hz) olarak gelmektedir. İmidazol halkasına bağlı olan NC**H**(CH$_3$)$_2$ hidrojenleri δ = 5.72 ppm'de heptet (^{3}J = 6.7 Hz), NCH(C**H$_3$**)$_2$ hidrojenleri δ = 1.60 ppm'de dublet (^{3}J = 6.6 Hz) sinyal vermektedir.

23 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda resorsinaren kavitantındaki aromatik kuaterner karbonlar δ = 155.68, 154.75, 154.33, 148.97, 139.84, 139.27, 137.99, 136.48 ppm'de, aromatik **C**H karbonları δ = 120,07, 117.78, 117.67, 117.21 ppm'de, O**C**H$_2$O karbonları δ = 101.16 ve 99.50 ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol halkasının 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon δ = 136.84 ppm'de ve imidazol halka N**C**H**C**HN karbonları δ = 124.98 ve 123.07 ppm'de singlet olarak gelmektedir. Pentil gruplarını resorsinaren kavitantına bağlayan **C**H karbonları δ = 36.70 ve 36.38 ppm'de, pentil gruplarının CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 32.04 ve 31.93 ppm'de, **C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 30.02 ve 29.77 ppm'de, CH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 27.58 ve 27.54 ppm'de, CH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_3$ karbonları δ = 22.68 ppm'de ve CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_3$ karbonları δ = 14.09 ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol halkasına bağlı olan N**C**H(CH$_3$)$_2$ karbonları δ = 53.24 ppm'de, NCH(**C**H$_3$)$_2$ karbonları δ = 23.24 ppm'de gelmektedir.



Şekil 3.23 23 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

İmidazolyum tuzu **23**'ün X-ışını kırınım çalışmaları yapılmış ve Şekil 3.24'te ORTEP diyagramı verilmiştir.

X-ışını kırınım çalışmaları için uygun kristaller **23**'ün diklormetan içindeki çözeltisine izopropileterin yavaş difüzyonu ile elde edilmiştir. P-1 uzay grubunda ve triklinik kristal örgü sisteminde olan $\mathbf{C_{58}H_{73}BrN_2O_8}\bullet C_6H_{14}O\bullet 1.25CH_2Cl_2$ kristaline ait veriler şöyledir:

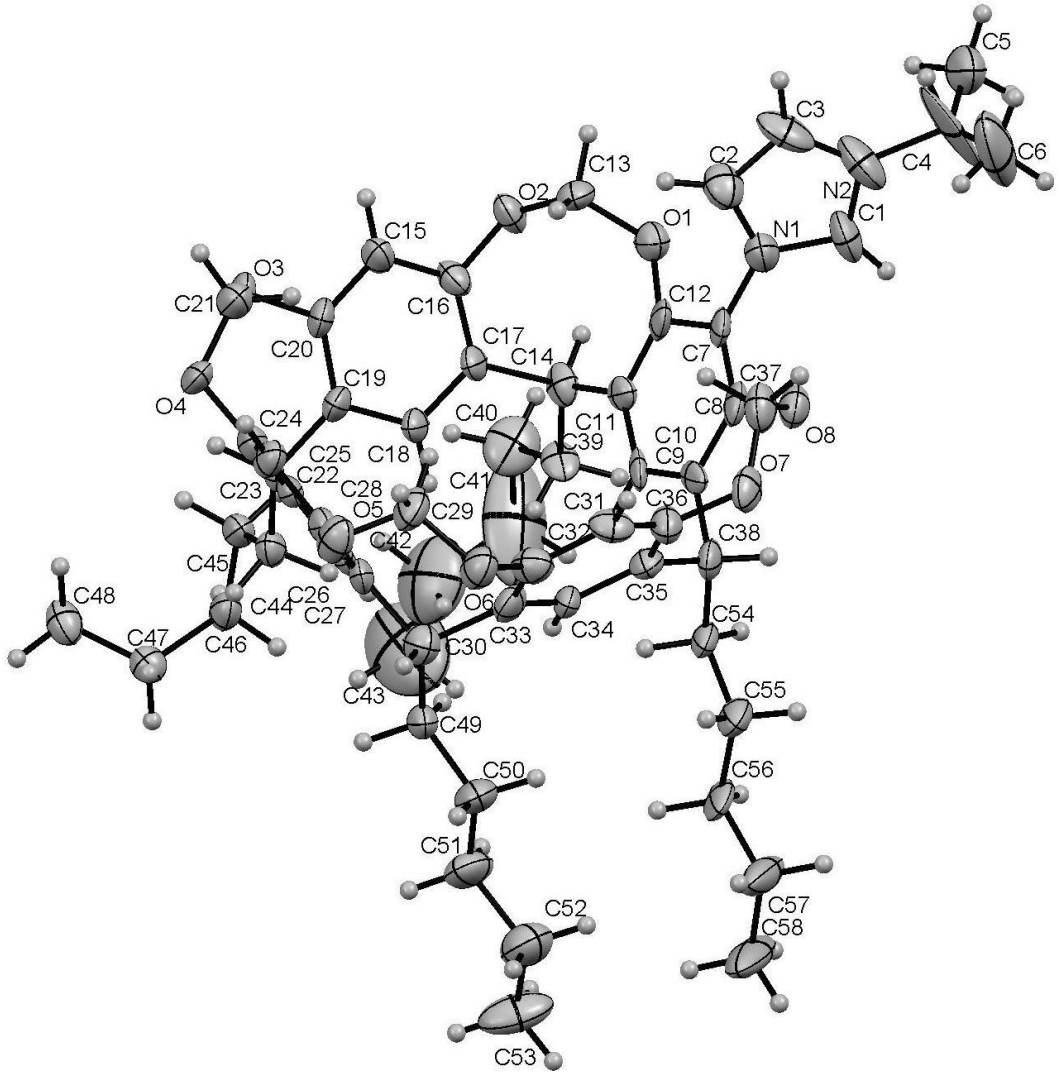
Formül ağırlığı, Mr = 1214.41 a.k.b,

Birim hücre sabitleri, a = 16.0333(7), b = 19.3429(8), c = 24.567(1) Å,

α = 73.138(4), β = 73.940(4), γ = 74.245(4)°,

Birim Hücre Hacmi, V = 6853.6(5) Å^3

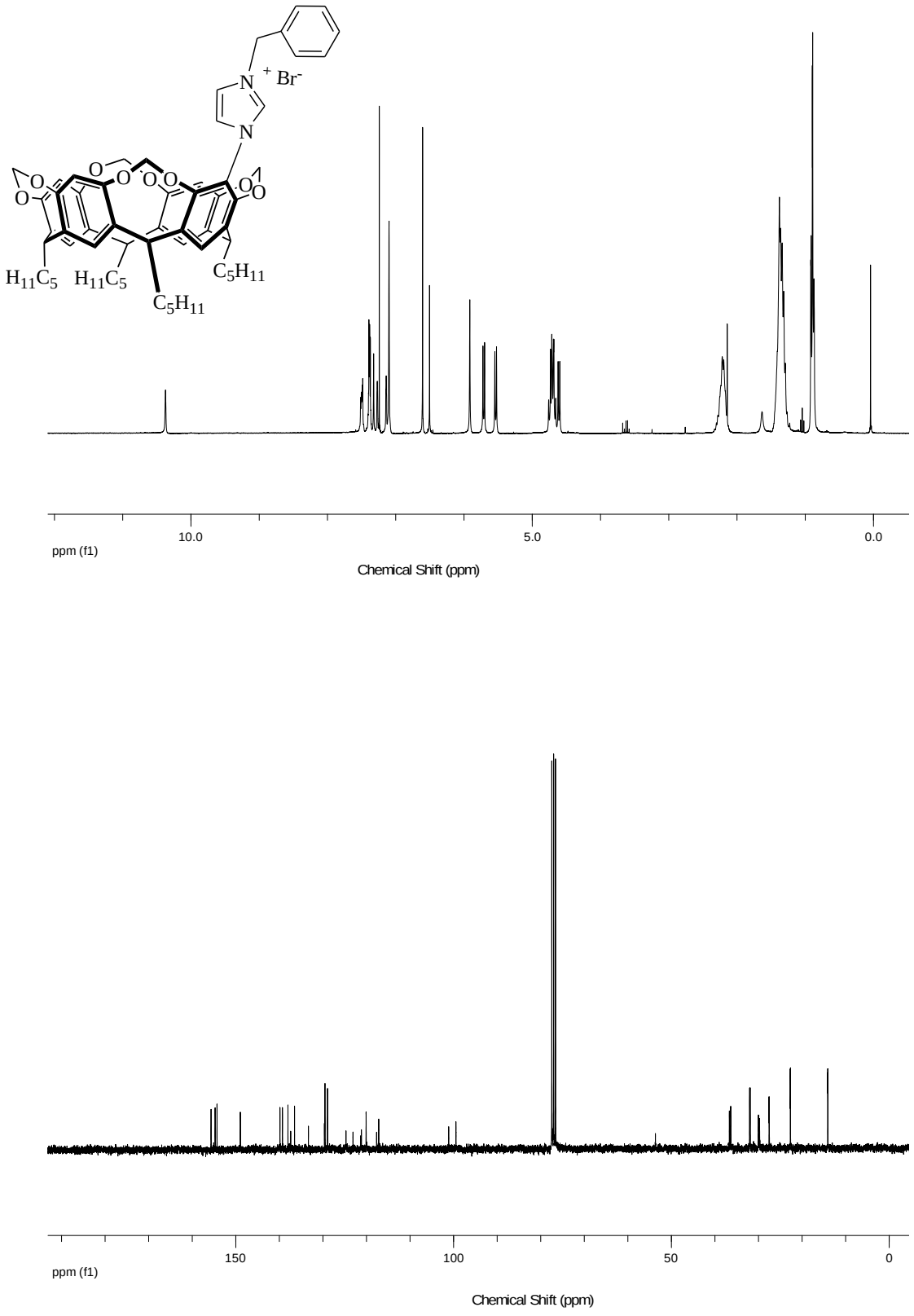
Birim hücredeki molekül sayısı, Z = 2



Şekil 3.24 23 Bileşiğine ait ORTEP diyagramı. Bazı bağ uzunlukları ve açılar: N(1)-C(1) 1.361(10), N(1)-C(7) 1.437(10), N(1)-C(2) 1.403(11), N(2)-C(3) 1.401(13), N(2)-C(1) 1.340(11), N(2)-C(4) 1.498(12), C(2)-C(3) 1.336(11), C(4)-C(5) 1.496(17), C(1)-N(1)-C(2) 110.0(7), N(2)-C(1)-N(1) 106.5(9), C(1)-N(1)-C(7) 123.6(8), C(3)-N(2)-C(4) 128.5(10), C(2)-N(1)-C(7) 126.4(7), C(1)-N(2)-C(3) 109.0(8), C(1)-N(2)-C(4) 122.4(11), C(3)-C(2)-N(1) 105.7(9), N(2)-C(4)-C(5) 108.3(10) ve N(1)-C(7)-C12(1) 120.0(4).

24 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda imidazolün 2 konumundaki C**H** hidrojeni δ = 10.37 ppm'de singlet, imidazol halka NC**H**C**H**N hidrojenleri δ = 7.27 ve 7.14 ppm'de geniş singlet olarak sinyal vermektedir. Resorsinaren kavitantındaki aromatik C**H** hidrojenleri δ = 7.32, 7.10, 6.60 ve 6.50 ppm'de singlet, OC**H**$_2$O hidrojenleri δ = 5.71 ve 4.61 ppm'de (^{2}J = 7.2 Hz) ve δ = 5.53 ve 4.70 ppm'de (^{2}J = 7.5 Hz) AB spin sisteminde sinyal vermektedir. İmidazol halkasına bağlı CH_2C_6**H**$_5$'in aromatik hidrojenleri δ = 7.51-7.48 ppm'de ve 7.39-7.37 ppm'de multiplet ve C**H**$_2$C$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 5.91 ppm'de singlet olarak gelmektedir. Pentil gruplarını resorsinaren kavitantına bağlayan C**H** hidrojenleri δ = 4.68 ppm'de triplet (^{3}J = 8.1 Hz) olarak gelmektedir. Resorsinaren kavitantına bağlı pentil gruplarının C**H**$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 2.03-2.13 ppm'de multiplet, CH$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 1.45-1.27 ppm'de multiplet, CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H**$_3$ hidrojenleri δ = 0.90 ppm'de triplet (^{3}J = 7.1 Hz) ve δ = 0.89 ppm'de triplet (^{3}J = 6.5 Hz) olarak gelmektedir.

24 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda resorsinaren kavitantındaki aromatik kuaterner karbonları ve imidazol halkasına bağlı $CH_2C_6H_5$'in kuaterner karbonu δ = 155.66, 154.73, 154.30, 148.94, 139.85, 139.28, 138.01, 136.50, 133.31 ppm'de, resorsinaren kavitantının aromatik **C**H karbonları δ = 121.15, 120.07, 117.66, 117.17 ppm'de, O**C**H$_2$O karbonları δ = 101.11 ve 99.45 ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol halkasının 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon δ = 137.38 ppm'de ve imidazol halka N**C**H**C**HN karbonları δ = 124.69 ve 123.08 ppm'de singlet olarak gelmektedir. İmidazol halkasına bağlı $CH_2C_6H_5$'in aromatik **C**H kabronları δ = 129.64, 129.51, 128.92 ppm ve **C**H$_2$C$_6$H$_5$ karbonu δ = 53.66 ppm'de gelmektedir. Pentil gruplarını resorsinaren kavitantına bağlayan **C**H karbonları δ = 36.69 ve 36.37 ppm'de, pentil gruplarının CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 32.03 ve 31.91 ppm'de, **C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 30.01 ve 29.75 ppm'de, CH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 27.56 ve 27.52 ppm'de, CH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_3$ karbonları δ = 22.67 ppm'de ve CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_3$ karbonları δ = 14.09 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.25 24 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

İmidazolyum tuzu **24**'ün X-ışını kırınımı çalışmaları yapılmış ve Şekil 3.26'da ORTEP diyagramı verilmiştir.

X-ışını kırınım çalışmaları için uygun kristaller **24**'ün diklormetan içindeki çözeltisine izopropileterin yavaş difüzyonu ile elde edilmiştir. P-1 uzay grubunda ve triklinik kristal örgü sisteminde olan $\mathbf{C_{58}H_{73}BrN_2O_8}\bullet C_6H_{14}O\bullet 0.5CH_2Cl_2$ kristaline ait veriler şöyledir:

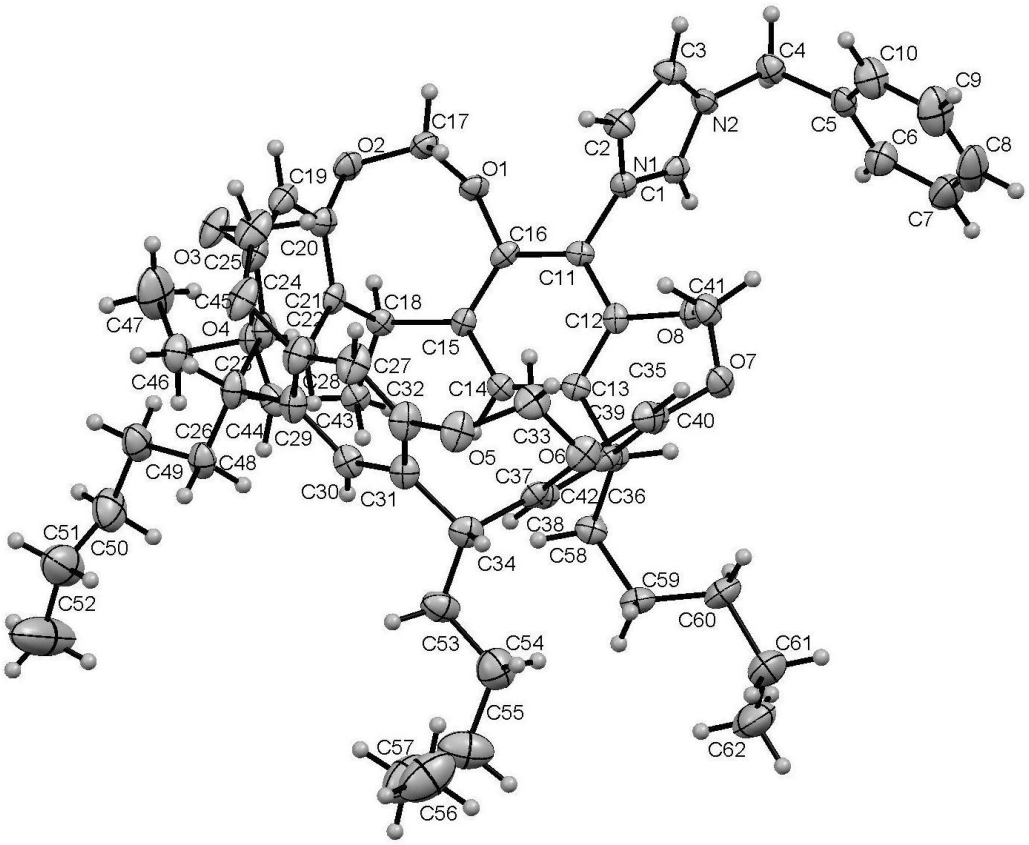
Formül ağırlığı, Mr = 1198.77 a.k.b,

Birim hücre sabitleri, a = 13.5809(3), b = 15.7798(4), c = 16.3060(4) Å,

α = 83.082(2), β = 73.940(4), γ = 79.299(2)°

Birim Hücre Hacmi, V = 3252.94(14) Å^3

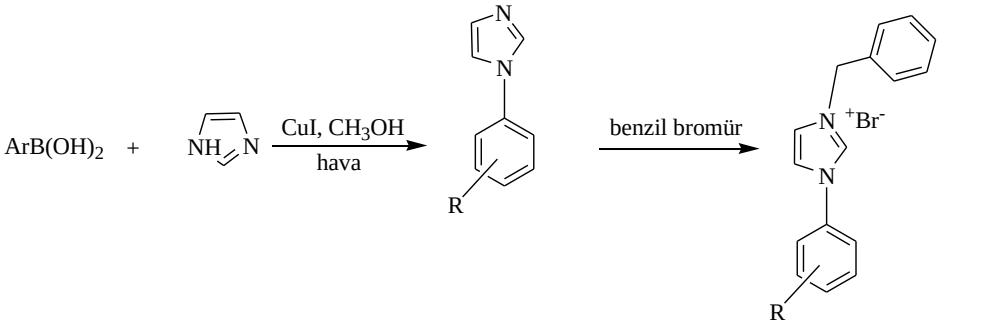
Birim hücredeki molekül sayısı, Z = 2



Şekil 3.26 24 Bileşiğine ait ORTEP diyagramı. Bazı bağ uzunlukları ve açılar: N(1)-C(1) 1.341(5), N(1)-C(11) 1.439(11), N(1)-C(2) 1.361(5), N(2)-C(3) 1.374(5), N(2)-C(1) 1.321(5), N(2)-C(4) 1.482(5), C(2)-C(3) 1.347(6), C(4)-C(5) 1.510(6), C(5)-C(6) 1.377(6), C(5)-C(10) 1.392(6); C(1)-N(1)-C(2) 108.7(3), N(2)-C(1)-N(1) 108.0(4), C(1)-N(1)-C(11) 124.8(3), C(3)-N(2)-C(4) 126.1(3), C(2)-N(1)-C(11) 126.5(3), C(1)-N(2)-C(3) 109.0(3), C(1)-N(2)-C(4) 124.3(4), C(3)-C(2)-N(1) 107.5(4), N(2)-C(4)-C(5) 110.3(3) ve N(1)-C(7)-C12(1) 118.4(4).

3.6 Aril-imidazol Tuzlarının Sentezi

Aril-imidazol tuzları şema 3.7'ye göre sentezlenmiştir.



Ar= 2,6-$(MeO)_2$-C_6H_3 **25**

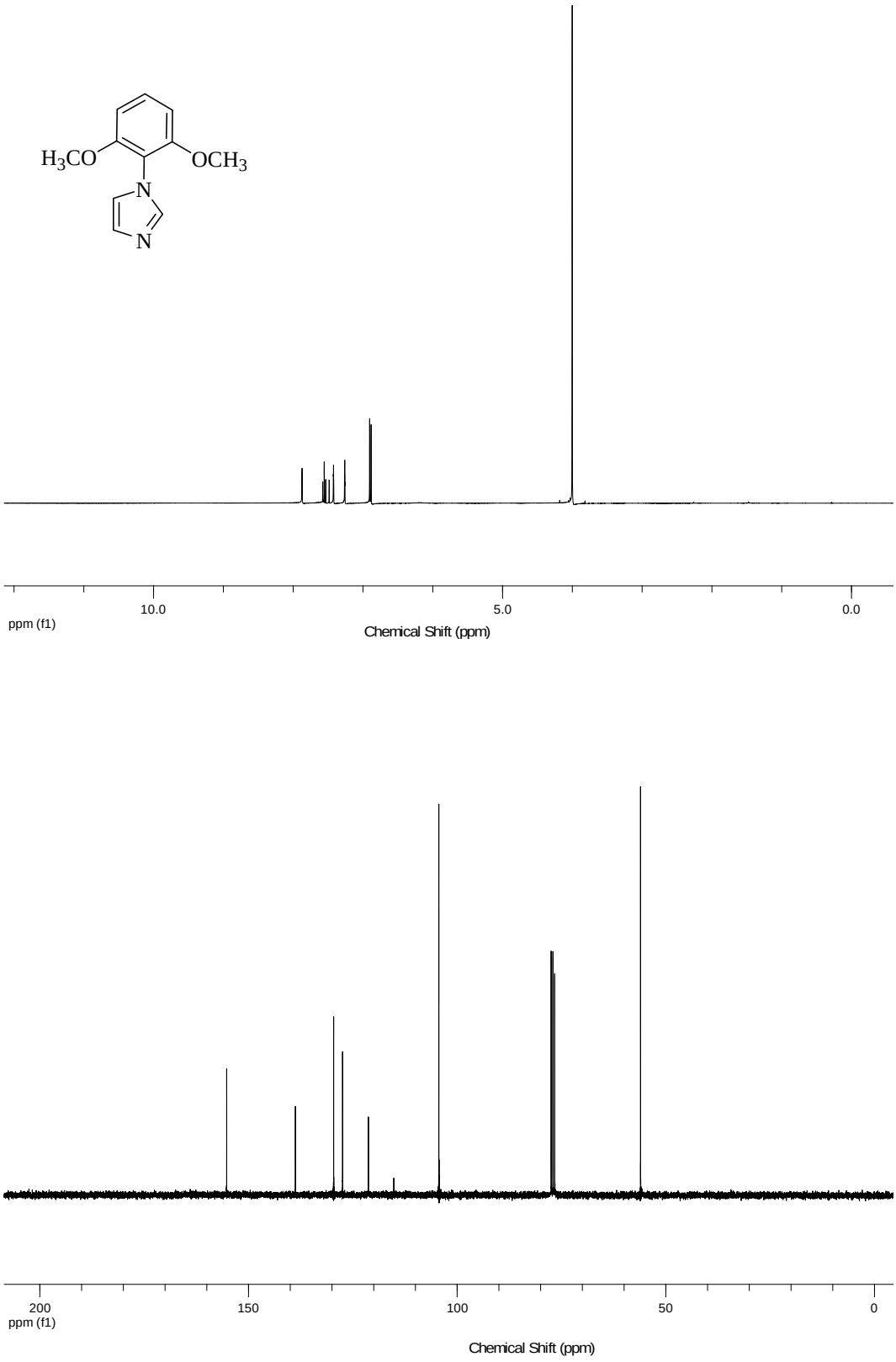
Ar = C_6H_5 **26**
2-MeO-C_6H_4 **27**
2,6-$(MeO)_2$-C_6H_3 **28**

Şema 3.7 Sentezlenen Aril-İmidazol Tuzları

Sentezlenen aril-imidazol tuzlarına ait ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları şekil 3.27-3.30'de verilmiştir.

25 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda imidazolün 2 konumundaki C**H** hidrojeni δ = 7.56 ppm'de geniş singlet sinyal vermektedir. İmidazol halka NC**H**C**H**N hidrojenleri δ = 7.17 ppm ve δ = 7.02 ppm'de geniş singlet olarak sinyal vermektedir. Aromatik C**H** hidrojenleri δ = 7.32 ppm'de triplet (^3J = 8.4 Hz) ve δ = 6.66 ppm'de dublet (^3J = 8.4 Hz) olarak gelmektedir. -OC**H$_3$** hidrojenleri ise δ = 3.77 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir.

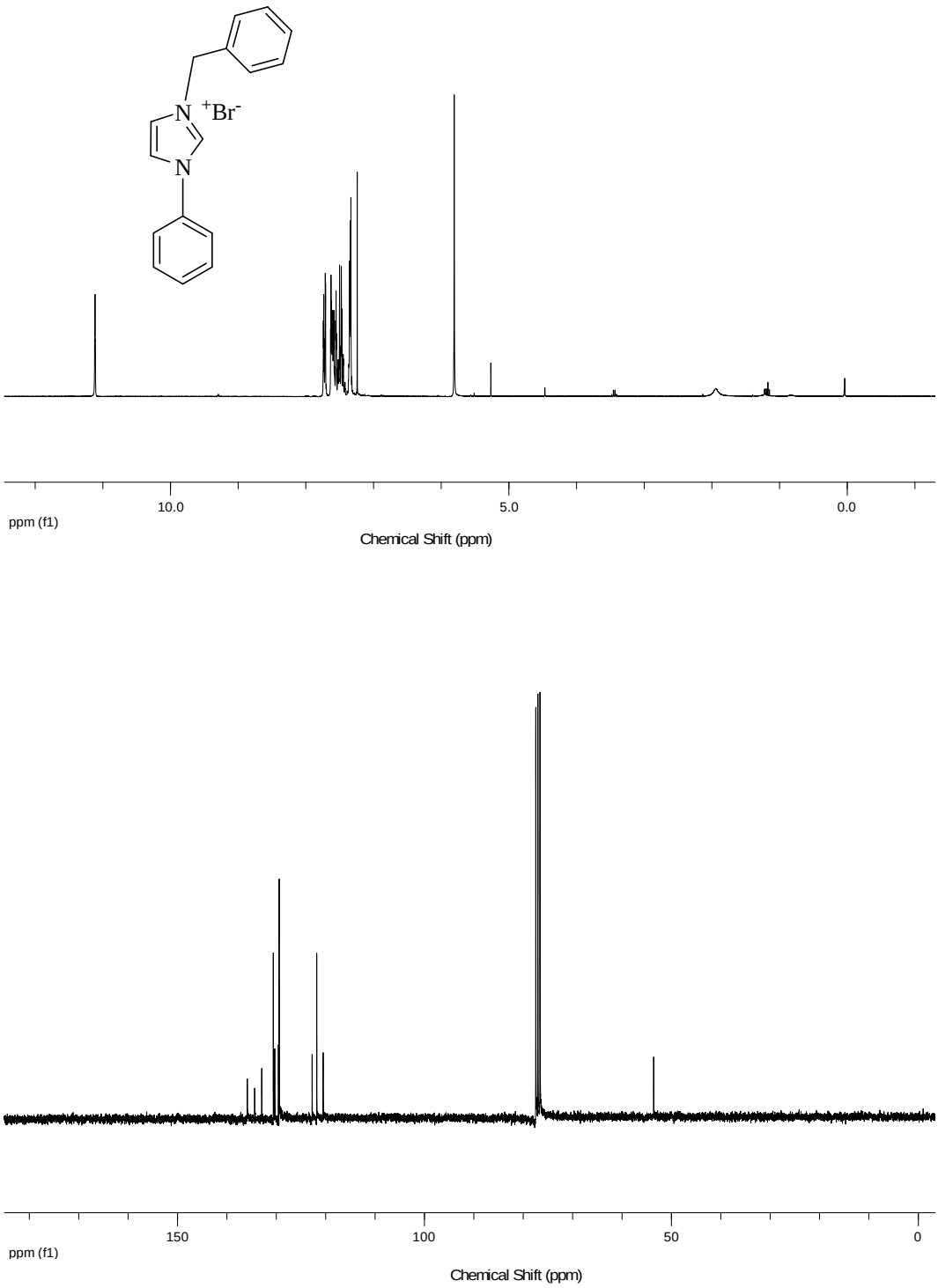
25 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda -**C**OCH_3 aromatik kuaterner karbonu δ = 155.21 ppm'de ve N**C**(C_5H_5) aromatik kuaterner karbonu δ = 115.16 ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol halkasının 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon δ = 138.74 ppm'de ve imidazol halka N**C**H**C**HN karbonları δ = 127.44 ve 121.25 ppm'de gelmektedir. Aromatik **C**H kabronları δ = 129.58 ve 104.36 ppm'de sinyal vermektedir. -O**C**H_3 karbonları ise 56.05 ppm'de gelmektedir.



Şekil 3.27 25 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

26 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda imidazolün 2 konumundaki C**H** hidrojeni δ = 11.11 ppm'de triplet (^{4}J = 1.5 Hz) sinyal vermektedir. İmidazol halka NC**H**CHN hidrojenlerinden bir tanesi δ = 7.55 ppm'de geniş singlet, imidazol halka NCHC**H**N hidrojenlerinden bir tanesi ve aromatik C**H** hidrojenlerinden 2 tanesi δ = 7.37-7.32 ppm'de multiplet olarak gelmektedir. Aromatik C**H** hidrojenlerinden 2 tanesi δ = 7.72 ppm'de dubletin tripleti (^{3}J = 7.2 Hz, ^{4}J = 1.9 Hz) olarak sinyal vermektedir. Geriye kalan aromatik C**H** hidrojenleri ise δ = 7.63-7.58 ppm'de ve δ = 7.53-7.42 ppm'de multiplet, C**H$_2$**C$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 5.81 ppm'de singlet olarak gelmektedir.

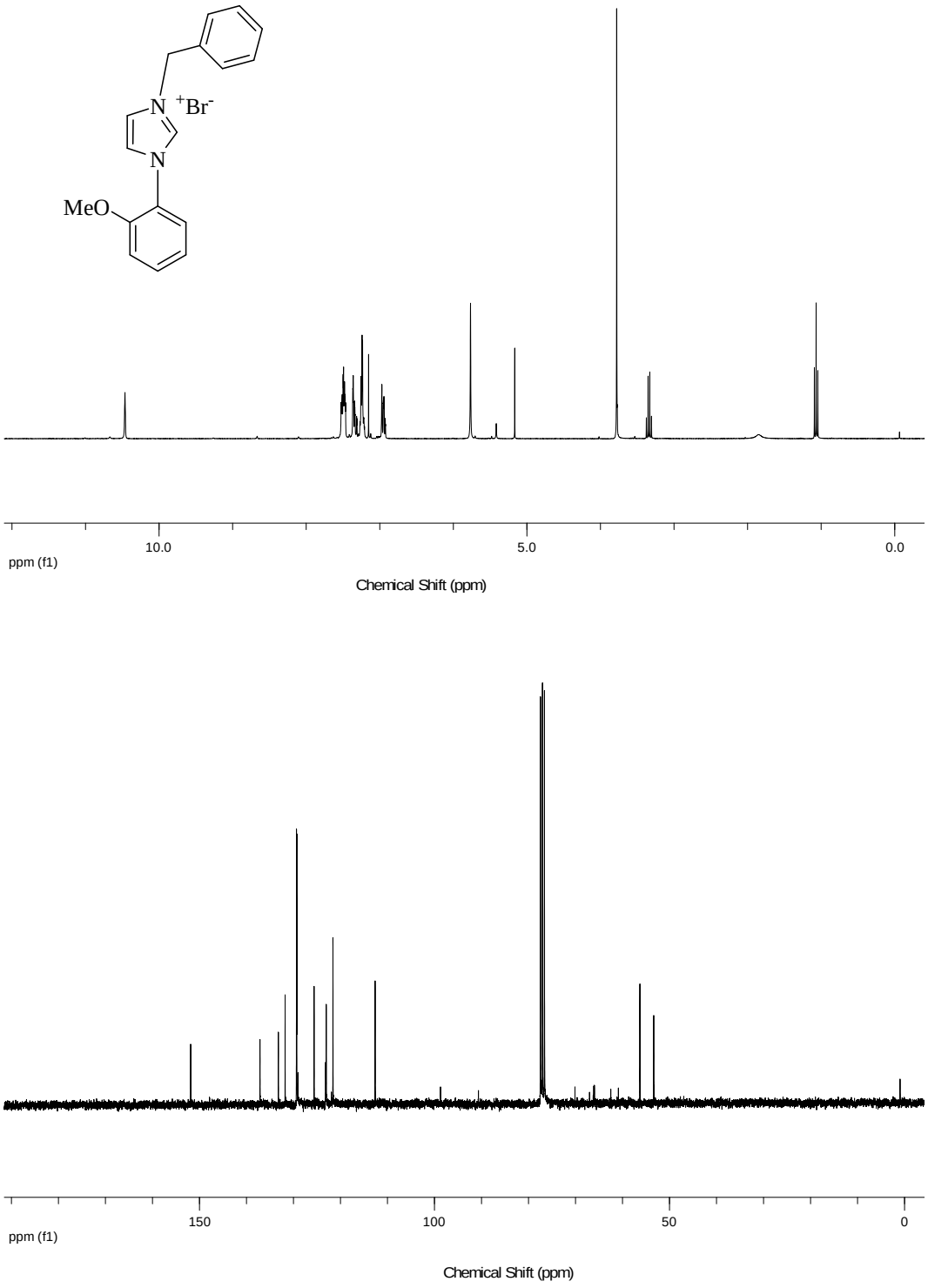
26 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda imidazol halkasının 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon δ = 135.85 ppm'de ve imidazol halka N**C**H**C**HN karbonları δ = 122.73 ve 120.50 ppm'de gelmektedir. -C$_6$H$_5$ gruplarının aromatik kuaterner karbonları δ = 134.37 ve 132.93 ppm'de, aromatik aromatik **C**H kabronları δ = 130.59, 130.30, 129.55, 129.41, 121.79 ppm'de ve **C**H$_2$C$_6$H$_5$ karbonu δ = 53.58 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.28 26 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

27 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda imidazolün 2 konumundaki C**H** hidrojeni δ = 10.52 ppm'de singlet sinyal vermektedir. İmidazol halka NC**H**CHN hidrojenlerinden bir tanesi δ = 7.06 ppm'de geniş singlet, imidazol halka NCHC**H**N hidrojenlerinden bir tanesi ve aromatik C**H** hidrojenlerinden 2 tanesi δ = 7.36-7.30 ppm'de multiplet olarak gelmektedir. Geriye kalan aromatik C**H** hidrojenleri δ = 7.61-7.55 ppm'de, δ = 7.45-7.40 ppm'de ve 7.04-7.01 ppm'de multiplet, -C**H$_2$**C$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 5.85 ppm'de singlet olarak gelmektedir. OC**H$_3$** hidrojenleri δ = 3.86 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir.

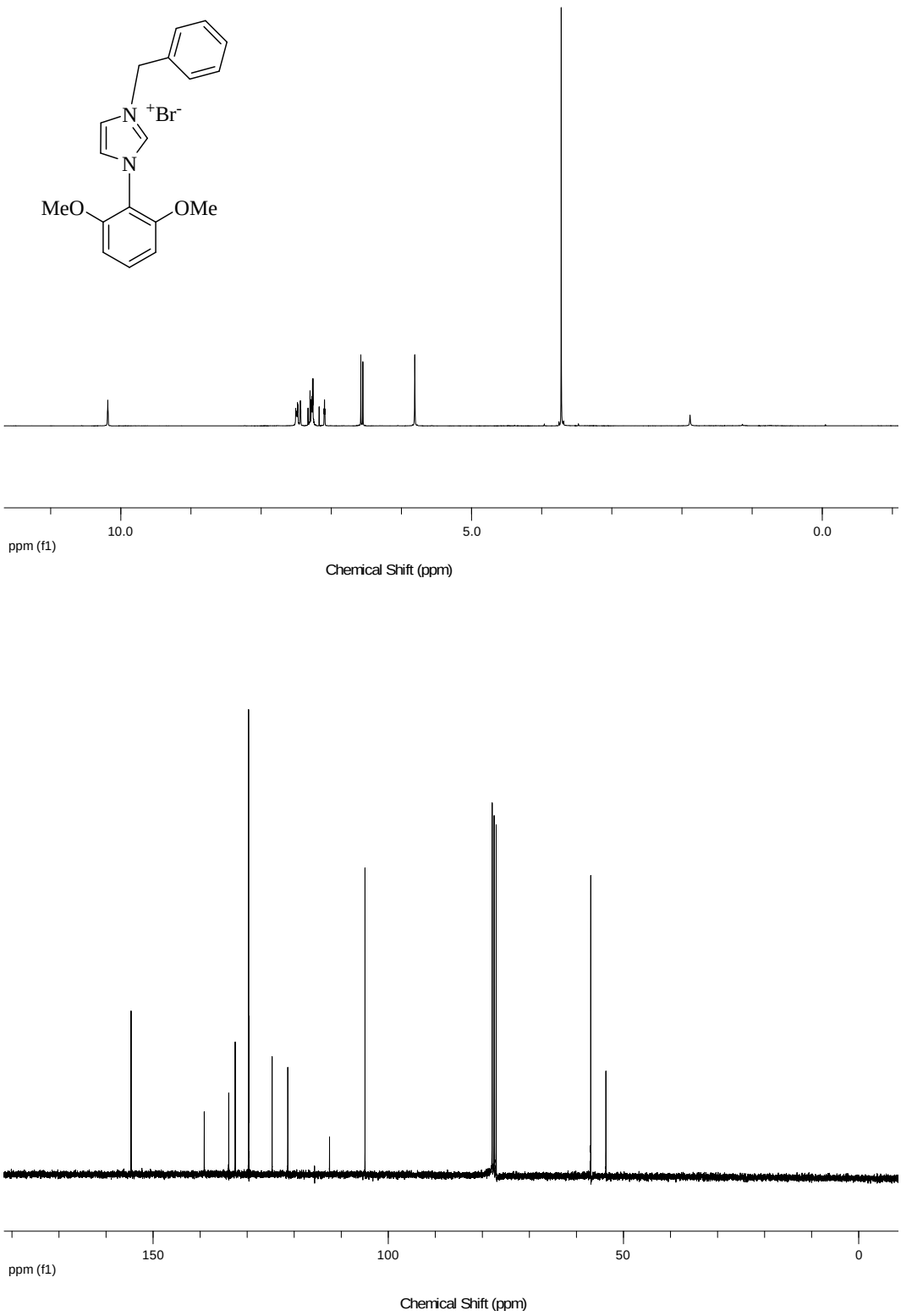
27 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda -**C**OCH$_3$ aromatik kuaterner karbonu δ = 151.86 ppm'de, -CH$_2$**C**(C$_5$H$_5$) aromatik kuaterner karbonu δ = 133.20 ppm'de ve N**C**(C$_5$H$_5$) aromatik kuaterner karbonu δ =112.62 ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol halkasının 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon δ = 137.12 ppm'de ve imidazol halka N**C**H**C**HN karbonları δ =123.15 ve 123.02 ppm'de gelmektedir. Aromatik **C**H kabronları δ = 131.77, 129.35, 129.28, 129.01, 125.60, 121.59 ppm'de ve **C**H$_2$C$_6$H$_5$ karbonu δ = 53.35 ppm'de sinyal vermektedir. -O**C**H$_3$ karbonu ise 56.29 ppm'de gelmektedir.



Şekil 3.29 27 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

28 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda imidazolün 2 konumundaki C**H** hidrojeni δ = 10.25 ppm'de geniş singlet sinyal vermektedir. İmidazol halka NC**H**C**H**N hidrojenleri δ = 7.51 ppm'de dubletin dubleti (^{3}J = 1.6 Hz, ^{4}J = 1.6 Hz) ve δ = 7.16 ppm'de dubletin dubleti (^{3}J = 1.6 Hz, ^{4}J = 1.6 Hz) olarak sinyal vermektedir. Aromatik C**H** hidrojenleri δ = 7.57-7.54 ppm'de, δ = 7.40-7.33 ppm'de multiplet, δ = 6.63 ppm'de singlet (^{3}J = 8.7 Hz) ve -C**H$_2$**C$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 5.88 ppm'de singlet olarak gelmektedir. -OC**H$_3$** hidrojenleri δ = 3.79 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir.

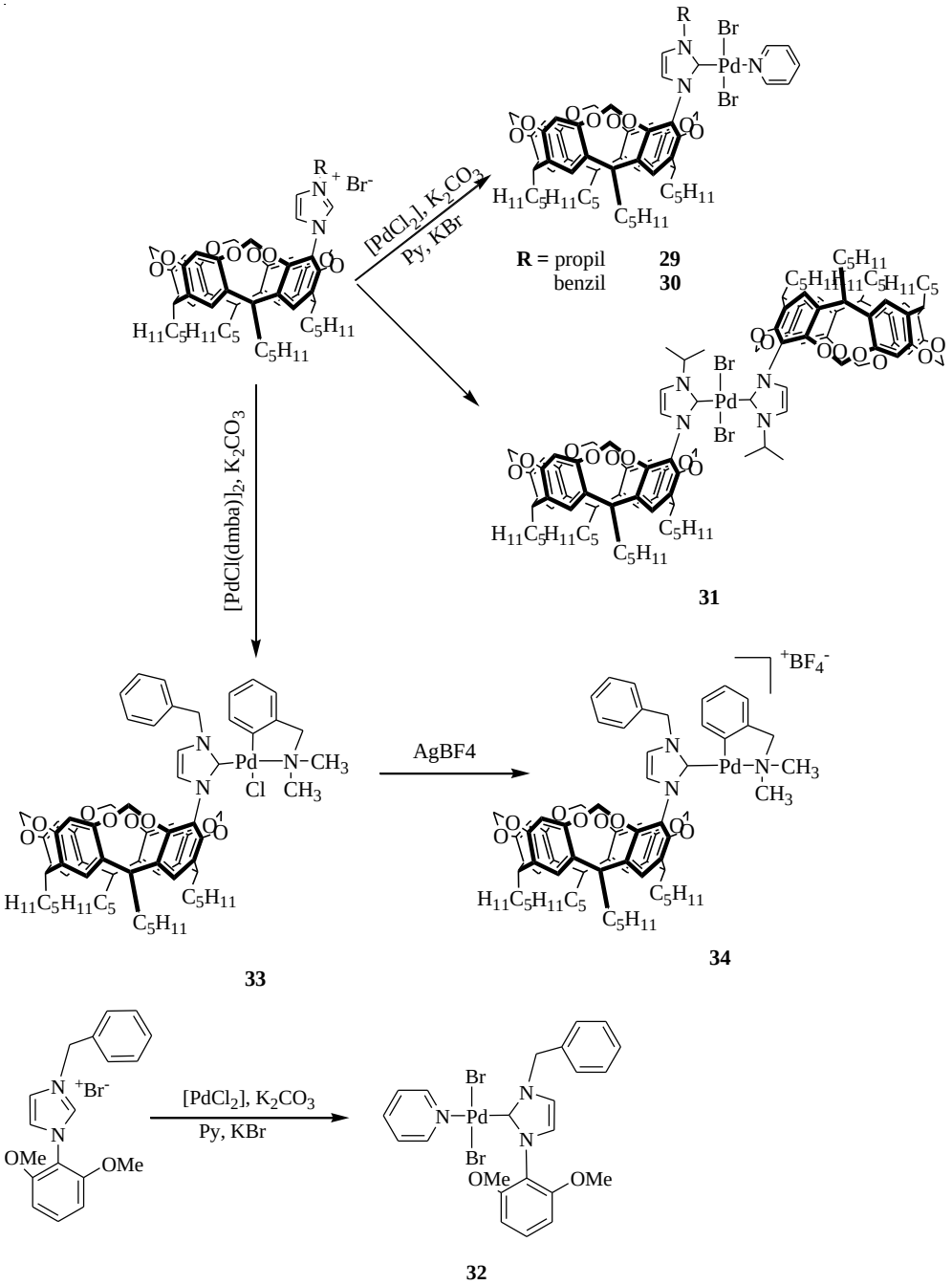
28 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda -**C**OCH$_3$ aromatik kuaterner karbonu δ = 154.7 ppm'de, CH$_2$**C**(C$_5$H$_5$) aromatik kuaterner karbonu δ = 133.9 ppm'de ve N**C**(C$_5$H$_5$) aromatik kuaterner karbonu δ = 112.5 ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol halkasının 2 konumundaki asidik hidrojenin bağlı olduğu karbon δ = 139.1 ppm'de ve imidazol halka N**C**H**C**HN karbonları δ = 124.7 ve 121.3 ppm'de gelmektedir. Aromatik **C**H kabronları δ = 132.5, 129.7, 104.9 ppm'de ve **C**H$_2$C$_6$H$_5$ karbonu δ = 53.7 ppm'de sinyal vermektedir. O**C**H$_3$ karbonları ise 56.9 ppm'de gelmektedir.



Şekil 3.30 28 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

3.7 NHC-Pd Komplekslerinin Sentezi

NHC-Pd kompleksleri şema 3.8'e göre sentezlenmiştir.



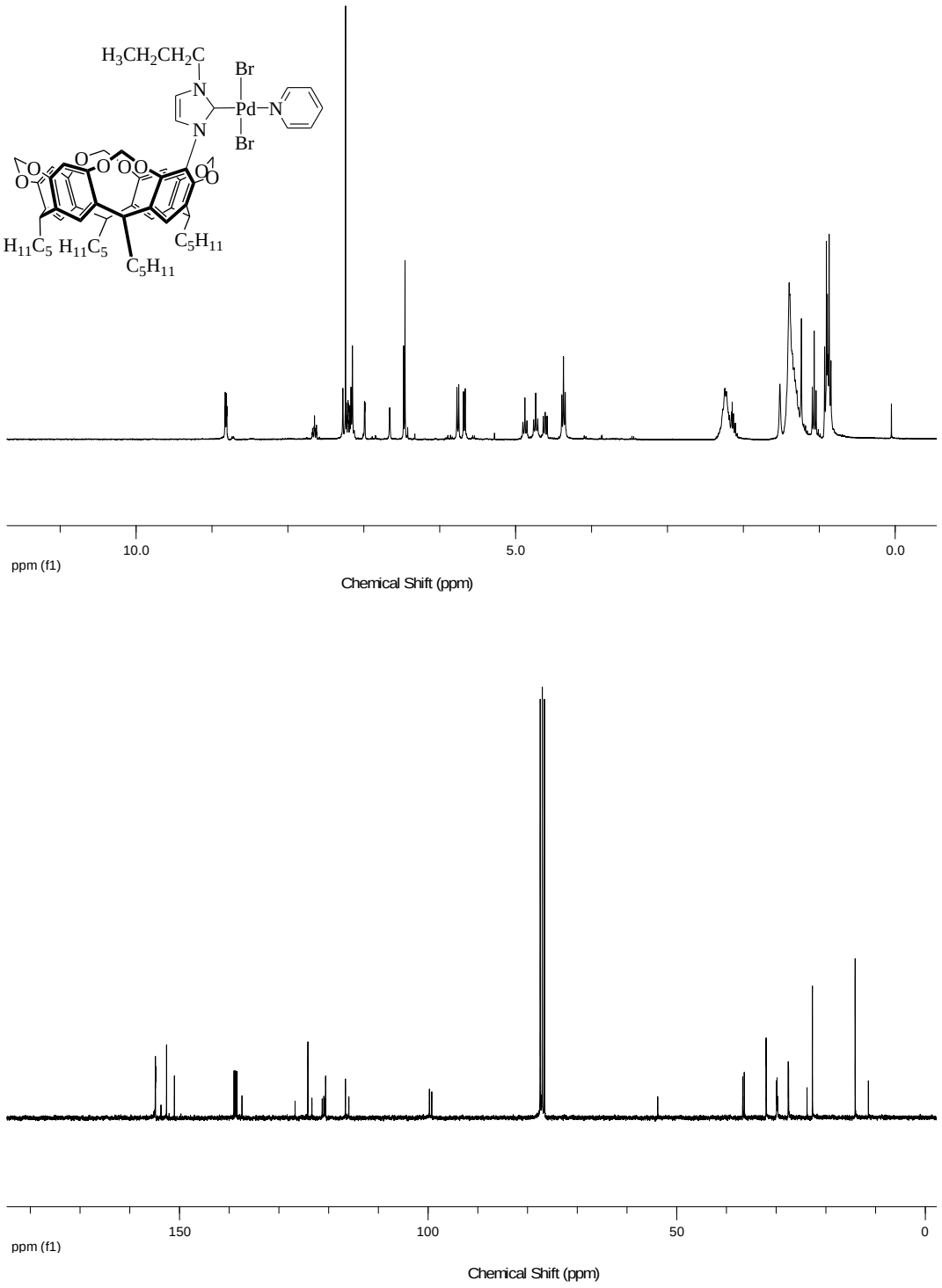
Şema 3.8 Sentezlenen NHC-Pd Kompleksleri

Sentezlenen NHC-Pd komplekslerine ait ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F NMR spektrumları ve ORTEP diyagramları şekil 3.31-3.37'de verilmiştir.

29 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda piridin halkasının 4 konumundaki karbona bağlı aromatik C**H** hidrojeni δ = 7.65 ppm'de tripletin tripleti (^{3}J = 7.6 Hz, ^{4}J = 1.6 Hz), geri kalan aromatik C**H** hidrojenleri δ = 8.83-8.80 ppm'de ve δ = 7.24-7.18 ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. İmidazol halka NC**H**C**H**N hidrojenleri δ = 6.99 ppm'de dublet (^{3}J = 1.8 Hz) ve 6.66 ppm'de dublet (^{3}J = 1.8 Hz) olarak sinyal vermektedir. Resorsinaren kavitantındaki aromatik C**H** hidrojenleri δ = 7.28, 7.17, 7.15, 6.47, 6.46 ppm'de singlet, OC**H**$_2$O hidrojenleri δ = 5.76 ve 4.36 ppm'de (^{2}J = 7.2 Hz) ve δ = 5.67 ve 4.38 ppm'de (^{2}J = 6.7 Hz) AB spin sisteminde sinyal vermektedir. Pentil gruplarını resorsinaren kavitantına bağlayan C**H** hidrojenleri δ = 4.88 ppm'de triplet (^{3}J = 8.1 Hz) ve δ = 4.73 ppm'de triplet (^{3}J = 8.1 Hz) olarak gelmektedir. NC**H**$_2$CH$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 4.61 ppm'de triplet (^{3}J = 7.5 Hz) sinyal vermektedir. Resorsinaren kavitantına bağlı pentil gruplarının C**H**$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ hidrojenleri ile NCH$_2$C**H**$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 2.33-2.08 ppm'de multiplet, CH$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$C**H**$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 1.44-1.27 ppm'de multiplet, CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H**$_3$ hidrojenleri δ =0.90 ppm'de triplet (^{3}J = 7.2 Hz) ve δ = 0.87 ppm'de triplet (^{3}J = 7.2 Hz) olarak gelmektedir. NCH$_2$CH$_2$C**H**$_3$ hidrojenleri ise δ = 1.07 ppm'de triplet (^{3}J = 7.3 Hz) olarak sinyal vermektedir.

29 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda resorsinaren kavitantındaki aromatik kuaterner karbonlar δ = 154.82, 151.01, 139.02, 138.75, 138.58, 138.39, 126.74 ppm'de, resorsinaren kavitantındaki aromatik **C**H karbonları ve imidazol halka N**C**H**C**HN karbonları δ = 124.16, 123.35, 121.29, 120.95, 120.77, 120.60, 116.61, 115.92 ppm'de, O**C**H$_2$O karbonları δ = 99.72 ppm ve δ = 99.25 ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol halkasının **2** konumundaki N**C**N karbonu δ =153.71 ppm'de gelmektedir. Piridin grubunun **C**H aromatik karbonları δ = 152.58 ve 137.42 ppm'de sinyal vermektedir. Pentil gruplarını resorsinaren kavitantına bağlayan **C**H karbonları δ = 36.72 ve 36.41 ppm'de, pentil gruplarının CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 32.00 ppm'de, **C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 29.90, 29.81 ve 29.70 ppm'de, CH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 27.56 ve 27.49 ppm'de, CH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_3$ karbonları δ = 22.70 ppm'de ve CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_3$ karbonları δ = 14.01 ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol halkasına bağlı olan N**C**H$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ =

53.81 ppm'de, $NCH_2\mathbf{C}H_2CH_3$ karbonları δ = 23.78 ppm'de $CH_2CH_2\mathbf{C}H_3$ karbonları δ = 11.44 ppm'de gelmektedir.

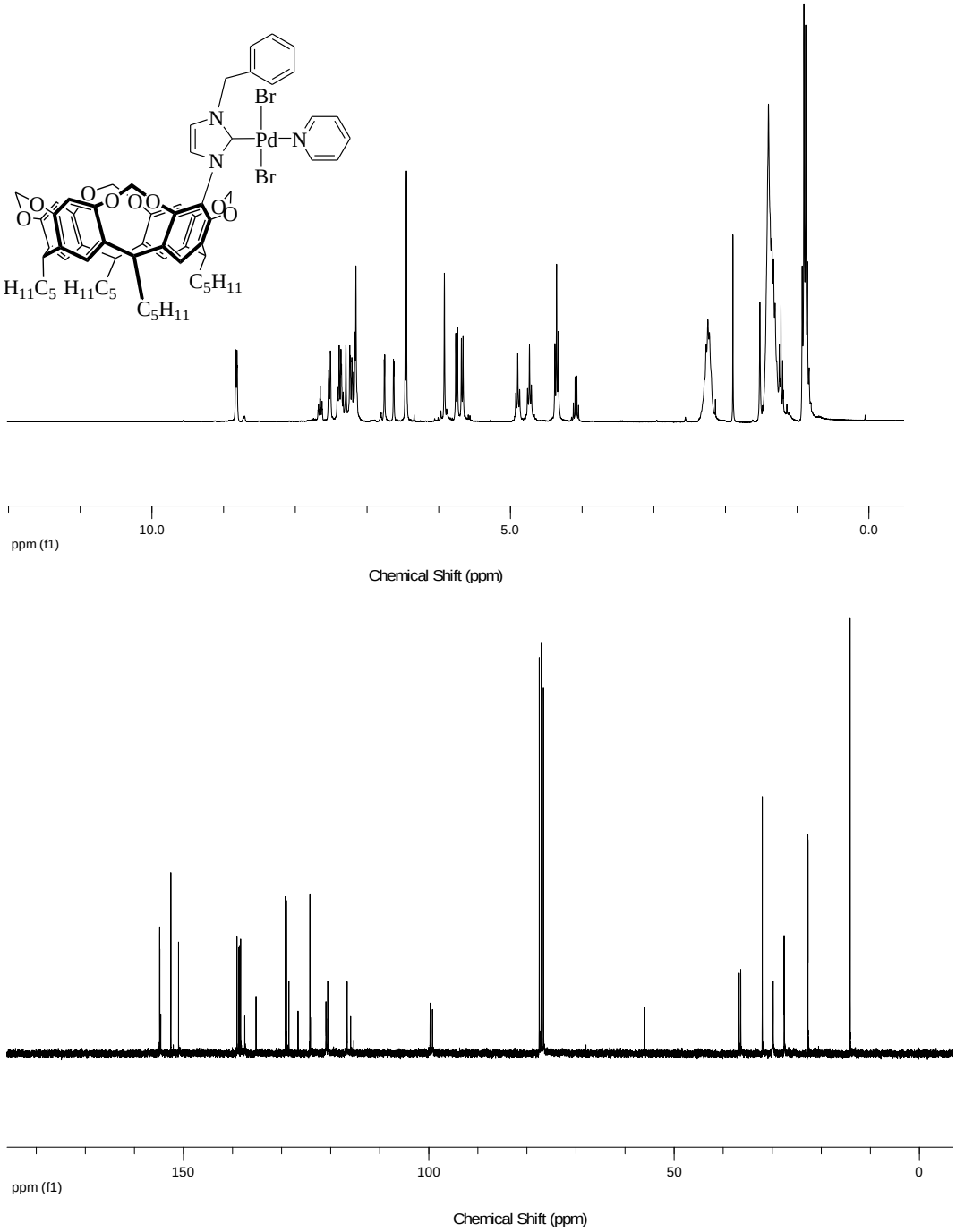


Şekil 3.31 29 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

30 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda piridin halkasının 4 konumundaki karbona bağlı aromatik C**H** hidrojeni δ = 7.65 ppm'de tripletin tripleti (^{3}J = 7.6 Hz, ^{4}J = 1.6 Hz) ve piridin halkasının aromatik C**H** hidrojenlerinden ikisi tanesi δ = 8.83-8.80 ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. Piridin halkasının aromatik C**H** hidrojenlerinden ikisi tanesi ve resorsinaren kavitantındaki aromatik C**H** hidrojenlerinden üç tanesi δ = 7.24-7.14 ppm'de multiplet olarak gelmektedir. $CH_2C_6\mathbf{H_5}$ aromatik C**H** hidrojenleri δ = 7.54-7.51 ppm ve δ = 7.42-7.33 ppm'de multiplet olarak sinyal vermektedir. Resorsinaren kavitantındaki aromatik C**H** hidrojenleri δ = 7.29, 6.47, 6.45 ppm'de singlet, OC$\mathbf{H}_2$O hidrojenleri δ = 5.75 ve 4.34 ppm'de (^{2}J = 7.2 Hz), ve δ = 5.67 ve 4.37 ppm'de (^{2}J = 7.2 Hz) AB spin sisteminde sinyal vermektedir. İmidazol halka NC**H**C**H**N hidrojenleri δ = 6.75 ppm'de dublet (^{3}J = 2.1 Hz) ve δ = 6.63 ppm'de dublet (^{3}J = 2.1 Hz) olarak sinyal vermektedir. C$\mathbf{H_2}C_6H_5$ hidrojenleri δ = 5.92 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Pentil gruplarını resorsinaren kavitantına bağlayan C**H** hidrojenleri δ = 4.90 ppm'de triplet (^{3}J = 7.9 Hz) ve δ = 4.73 ppm'de triplet (^{3}J = 8.0 Hz) olarak gelmektedir. Resorsinaren kavitantına bağlı pentil gruplarının C$\mathbf{H_2}CH_2CH_2CH_2CH_3$ hidrojenleri δ = 2.34-2.19 ppm'de multiplet, $CH_2C\mathbf{H_2}C\mathbf{H_2}C\mathbf{H_2}CH_3$ hidrojenleri δ = 1.48-1.28 ppm'de multiplet, $CH_2CH_2CH_2CH_2C\mathbf{H_3}$ hidrojenleri δ =0.91 ppm'de triplet (^{3}J = 7.2 Hz) ve δ = 0.88 ppm'de triplet (^{3}J = 7.2 Hz) olarak gelmektedir.

30 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda, $CH_2\mathbf{C}(C_5H_5)$ aromatik kuaterner karbon ve resorsinaren kavitantındaki aromatik kuaterner karbonlar δ = 154.82, 150.98, 139.07, 138.73, 138.58, 138.34, 135.18, 126.63 ppm'de, resorsinaren kavitantındaki aromatik **C**H karbonları δ = 120.94, 120.58, 116.63, 115.91 ppm'de, O**C**H_2O karbonları δ = 99.71 ppm ve δ = 99.23 ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol halkasının 2 konumundaki N**C**N karbonu δ =154.60 ppm'de gelmektedir. Piridin grubunun **C**H aromatik karbonları δ = 152.56, 137.49 ve 124.21 ppm'de sinyal vermektedir. İmidazol halka N**C**H**C**HN karbonları δ = 123.84 ve 120.87 ppm'de gelmektedir. $CH_2\mathbf{C_6}H_5$ aromatik **C**H karbonları δ = 129.17, 129.00, 128.49 ppm'de, **C**$H_2C_6H_5$ karbonu δ = 55.97 ppm'de sinyal vermektedir. Pentil gruplarını

resorsinaren kavitantına bağlayan **C**H karbonları δ = 36.74 ve 36.40 ppm'de, pentil gruplarının $CH_2CH_2\mathbf{C}H_2CH_2CH_3$ karbonları δ = 32.01 ppm'de, $\mathbf{C}H_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ karbonları δ = 29.90 ve 29.80 ppm'de, $CH_2\mathbf{C}H_2CH_2CH_2CH_3$ karbonları δ = 27.56 ppm'de, $CH_2CH_2CH_2\mathbf{C}H_2CH_3$ karbonları δ = 22.71 ppm'de ve $CH_2CH_2CH_2CH_2\mathbf{C}H_3$ karbonları δ = 14.11 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.32 30 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

Palladyum kompleksi **30**'un X-ışını kırınım çalışmaları yapılmış ve Şekil 3.33'de ORTEP diyagramı verilmiştir.

X-ışını kırınım çalışmaları için uygun kristaller **30'**un diklormetan içindeki çözeltisine dietileterin yavaş difüzyonu ile elde edilmiştir. P-1 uzay grubunda ve triklinik kristal örgü sisteminde olan $\mathbf{PdC_{67}H_{77}Br_2N_3O_8}\bullet 1.25\ C_4H_{10}O\bullet 0.25\ CH_2Cl_2$ kristaline ait veriler şöyledir:

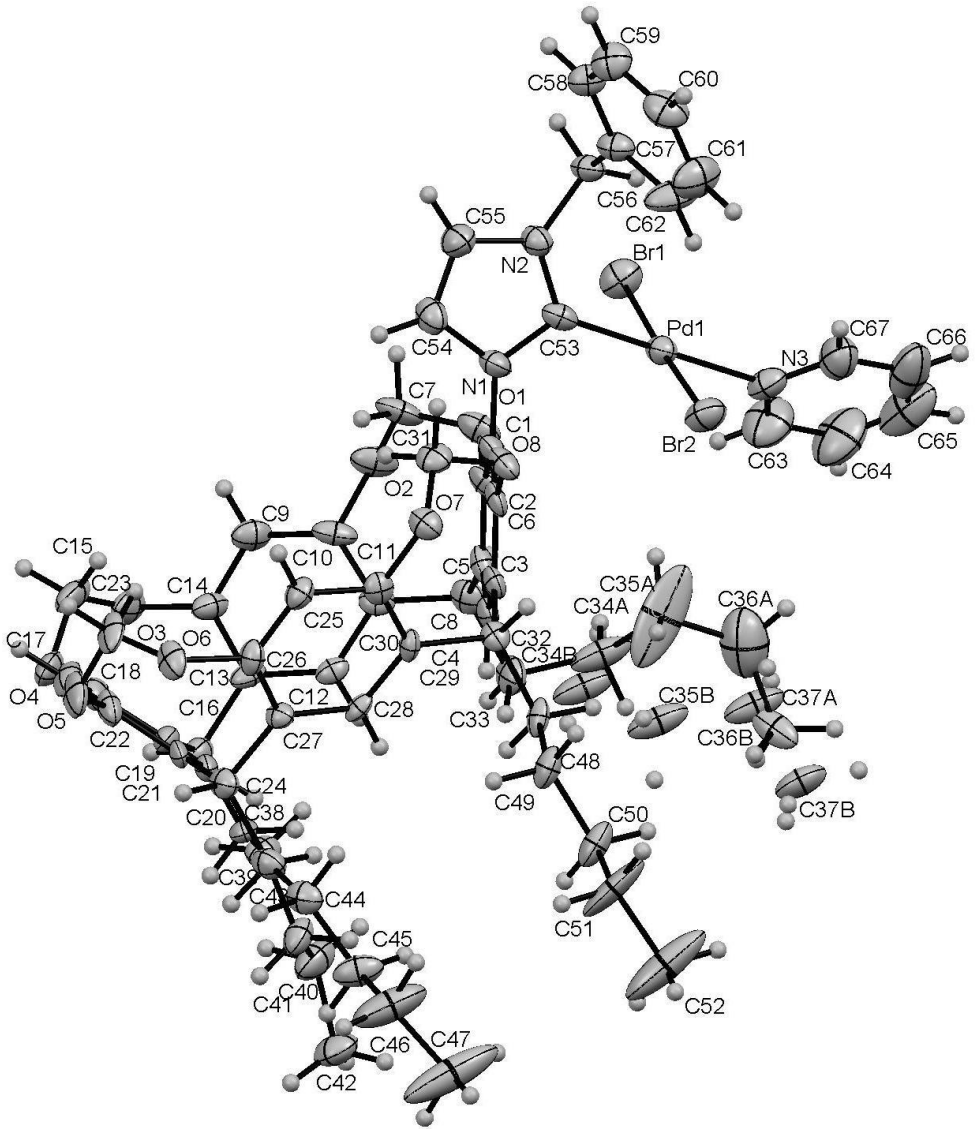
Formül ağırlığı, Mr = 1432.46 a.k.b,

Birim hücre sabitleri, a = 12.0065(5), b = 13.4108(7), c = 22.4332(9) Å,

α = 96.609(4), β = 91.436(4), γ = 107.581(4)°,

Birim Hücre Hacmi, V = 3413.7(3) $Å^3$

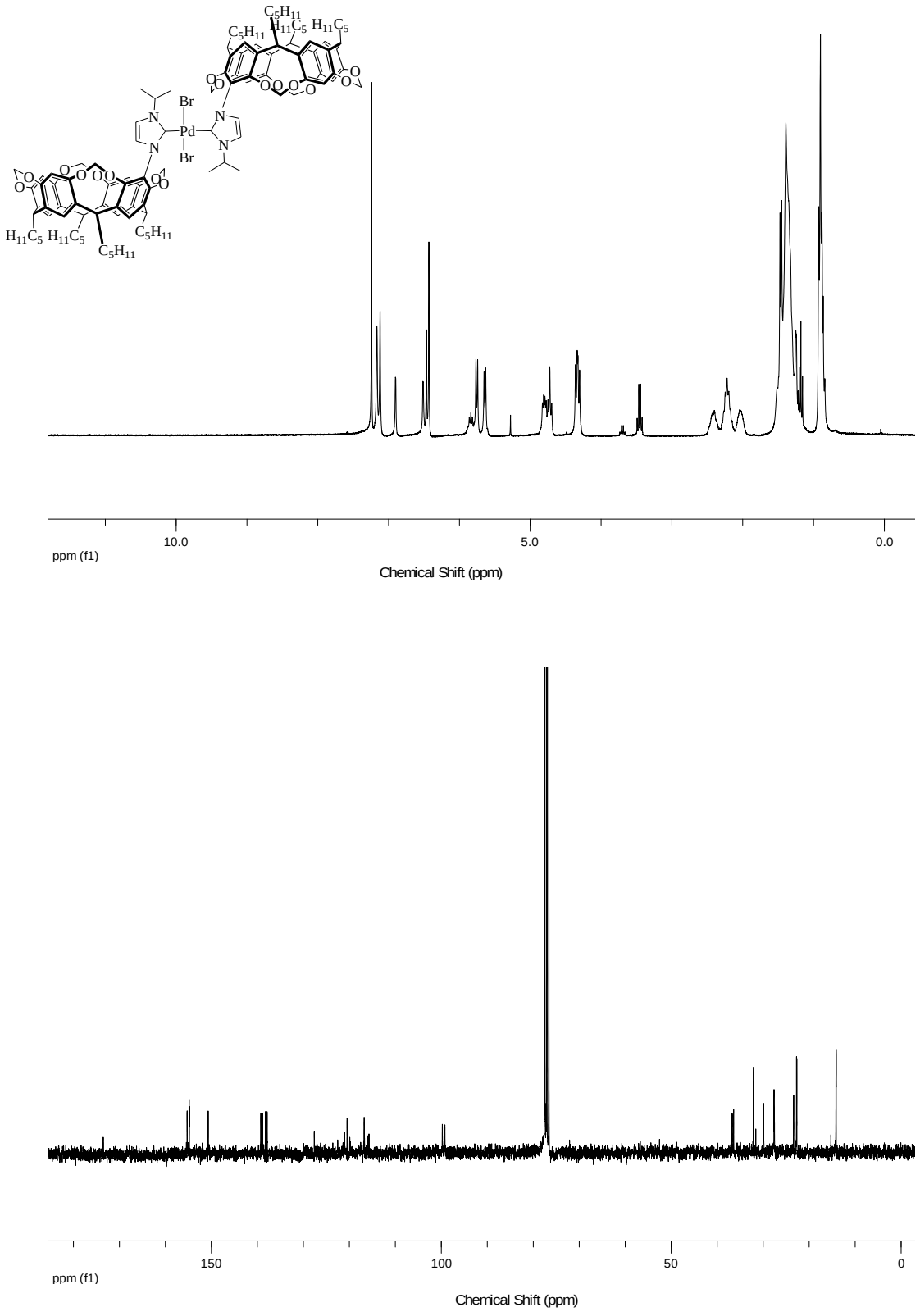
Birim hücredeki molekül sayısı, Z = 2



Şekil 3.33 30 Bileşiğine ait ORTEP diyagramı. Bazı bağ uzunlukları ve açılar: Pd(1)-Br(1) 2.4228(10), Pd(1)-Br(2) 2.4159(10), Pd(1)-C(53) 1.968(6), Pd(1)-N(3) 2.082(6), N(2)-C(53) 1.348(8), N(2)-C(56) 1.468(7), N(2)-C(55) 1.379(8), N(1)-C(53) 1.343(7), N(1)-C(54) 1.404(8), C(56)-C(57) 1.518(9), C(57)-C(58) 1.391(9), C(57)-C(62) 1.392(9); C(53)-Pd(1)-N(3) 177.6(3), C(53)-Pd(1)-Br(2) 90.65.6(18), N(3)-Pd(1)-Br(2) 91.71(16), C(53)-Pd(1)-Br(1) 89.52(18), N(3)-Pd(1)-Br(1) 88.13(16), Br(2)-Pd(1)-Br(1) 176.98(4), C(53)-N(1)-C(54) 109.8(6), C(53)-N(1)-C(1) 125.7(5), C(54)-N(1)-C(1) 124.5(5), C(53)-N(2)-C(55) 110.6(5), C(53)-N(2)-C(56) 126.2(5), C(55)-N(2)-C(56) 123.0(6), C(63)-N(3)-C(67) 116.6(7), C(63)-N(3)-Pd(1) 123.3(6), C(67)-N(3)-Pd(1) 119.6(5), N(2)-C(56)-C(57) 11.1(5).

31 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda, resorsinaren kavitantındaki aromatik C**H** hidrojenleri δ = 7.16, 7.12, 6.46, 6.43 ppm'de singlet, OC**H**$_2$O hidrojenleri δ = 5.75 ve 4.35 ppm'de (^{2}J = 7.2 Hz) ve δ = 5.64 ve 4.31 ppm'de (^{2}J = 6.9 Hz) AB spin sisteminde sinyal vermektedir. İmidazol halka NC**H**C**H**N hidrojenleri δ = 6.90 ppm'de geniş singlet ve δ = 6.51 ppm'de geniş singlet olarak gelmektedir. NC**H**(CH$_3$)$_2$ hidrojenleri δ = 5.84 ppm'de heptet (^{3}J = 6.3 Hz) ve NCH(C**H$_3$**)$_2$ hidrojenleri δ = 1.46 ppm'de dublet (^{3}J = 6.3 Hz) sinyal vermektedir. Pentil gruplarını resorsinaren kavitantına bağlayan C**H** hidrojenleri δ = 4.83-4.74 ppm'de multiplet ve δ = 4.72 ppm'de triplet (^{3}J = 7.9 Hz) olarak gelmektedir. Resorsinaren kavitantına bağlı pentil gruplarının C**H$_2$**CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 2.48-2.35 ppm, δ = 2.29-2.14 ppm δ = 2.09-1.98 ppm'de multiplet, CH$_2$C**H$_2$**C**H$_2$**C**H$_2$**CH$_3$ hidrojenleri δ = 1.51-1.30 ppm'de multiplet, CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H$_3$** hidrojenleri δ =0.90 ppm'de triplet (^{3}J = 7.2 Hz) olarak gelmektedir.

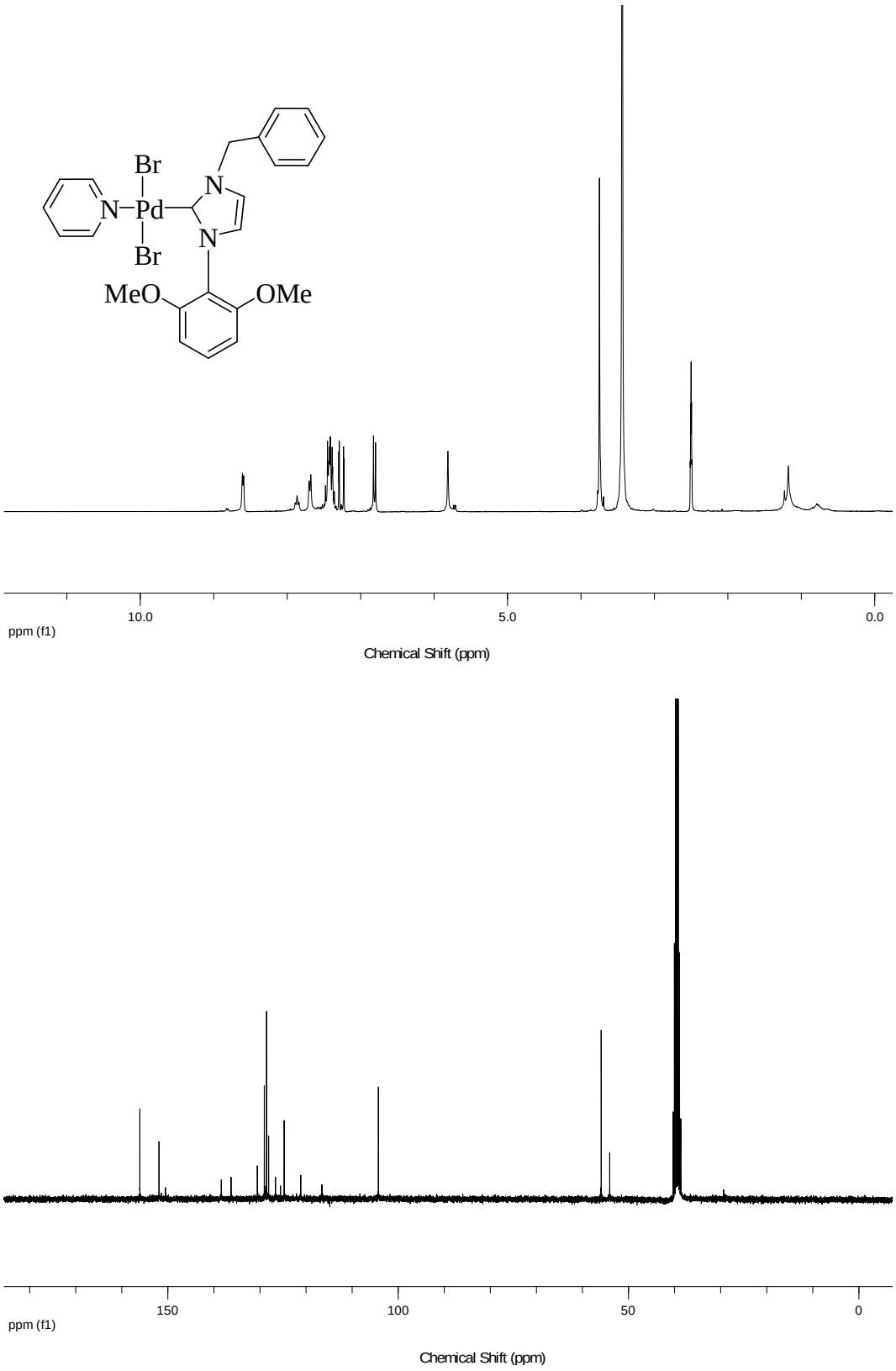
31 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda, imidazol halkasının 2 konumundaki N**C**N karbonu δ =173.50 ppm'de ve imidazol halka N**C**H**C**HN karbonları δ = 122.52 ve 121.04 ppm'de gelmektedir. Resorsinaren kavitantındaki aromatik kuaterner karbonlar δ = 155.26, 154.82, 150.68, 139.23, 138.89, 138.19, 137.87, 127.60 ppm'de, resorsinaren kavitantındaki aromatik **C**H karbonları δ =120.48, 119.89, 116.76, 115.98, 115.72 ppm'de, O**C**H$_2$O karbonları δ = 99.76 ppm ve δ = 99.20 ppm'de sinyal vermektedir. N**C**H(CH$_3$)$_2$ karbonu δ = 72.09 ppm'de ve NCH(**C**H$_3$)$_2$ karbonları δ = 23.36 ppm'de gelmektedir. Pentil gruplarını resorsinaren kavitantına bağlayan **C**H karbonları δ = 36.72 ve 36.41 ppm'de, pentil gruplarının CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 32.09 ppm'de, **C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 29.92 ppm'de, CH$_2$**C**H$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ karbonları δ = 27.63 ppm ve δ = 27.54 ppm'de, CH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_2$CH$_3$ karbonları δ = 22.74 ppm ve δ = 22.67 ppm'de, CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$**C**H$_3$ karbonları δ = 14.15 ppm ve δ = 14.11 ppm'de sinyal vermektedir.



Şekil 3.34 31 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

32 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda piridin halkasının 4 konumundaki karbona bağlı aromatik C**H** hidrojeni δ = 7.61 ppm'de tripletin tripleti (^{3}J = 7.8 Hz, ^{4}J = 1.5 Hz), piridin halkasının C**H** hidrojenleri δ = 8.78-8.75 ppm ve 7.20-7.16 ppm'de multiplet sinyal vermektedir. ($(CH_3O)_2C_6\mathbf{H_3}$) grubunun 3 ve 5 karbonlarına bağlı aromatik C**H** hidrojenleri δ = 6.68 ppm'de dublet (^{3}J = 8.4 Hz), geriye kalan aromatik C**H** hidrojenleri δ = 7.58-7.55 ppm ve δ = 7.43-7.33 ppm'de multiplet olarak gelmektedir. İmidazol halka NC**H**C**H**N hidrojenleri δ = 6.91 ppm'de dublet (^{3}J = 2.1 Hz) ve δ = 6.75 ppm'de dublet (^{3}J = 2.1 Hz) sinyal vermektedir. $C\mathbf{H_2}C_6H_5$ hidrojenleri δ = 5.91 ppm'de singlet ve ($(C\mathbf{H_3}O)_2C_6H_3$) hidrojenleri δ = 3.85 ppm'de singlet olarak gelmektedir.

32 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda -**C**OCH_3 aromatik kuaterner karbonu δ = 156.05 ppm'de, -CH_2**C**(C_5H_5) aromatik kuaterner karbonu δ = 136.25 ppm'de, N**C** aromatik kuaterner karbonu δ = 116.53 ppm'de sinyal vermektedir. Piridin halkasının C**H** karbonları δ = 151.90 ve 138.38 ppm'de gelmektedir. İmidazol halkasının 2 konumundaki N**C**N karbonu δ = 150.49 ppm'de, imidazol halka N**C**H**C**HN karbonları δ = 126.61 ve 121.12 ppm'de gelmektedir. ($(CH_3O)_2\mathbf{C_6}H_3$) aromatik **C**H karbonları δ = 104.28 ppm'de, (($\mathbf{C}H_3O)_2C_6H_3$) karbonları δ = 55.92 ppm'de, geriye kalan aromatik **C**H karbonları δ = 130.56, 128.97, 128.54, 128.09, 124.73 ppm'de sinyal vermektedir. $\mathbf{C}H_2C_6H_5$ karbonu
δ = 54.09 ppm'de sinyal vermektedir.

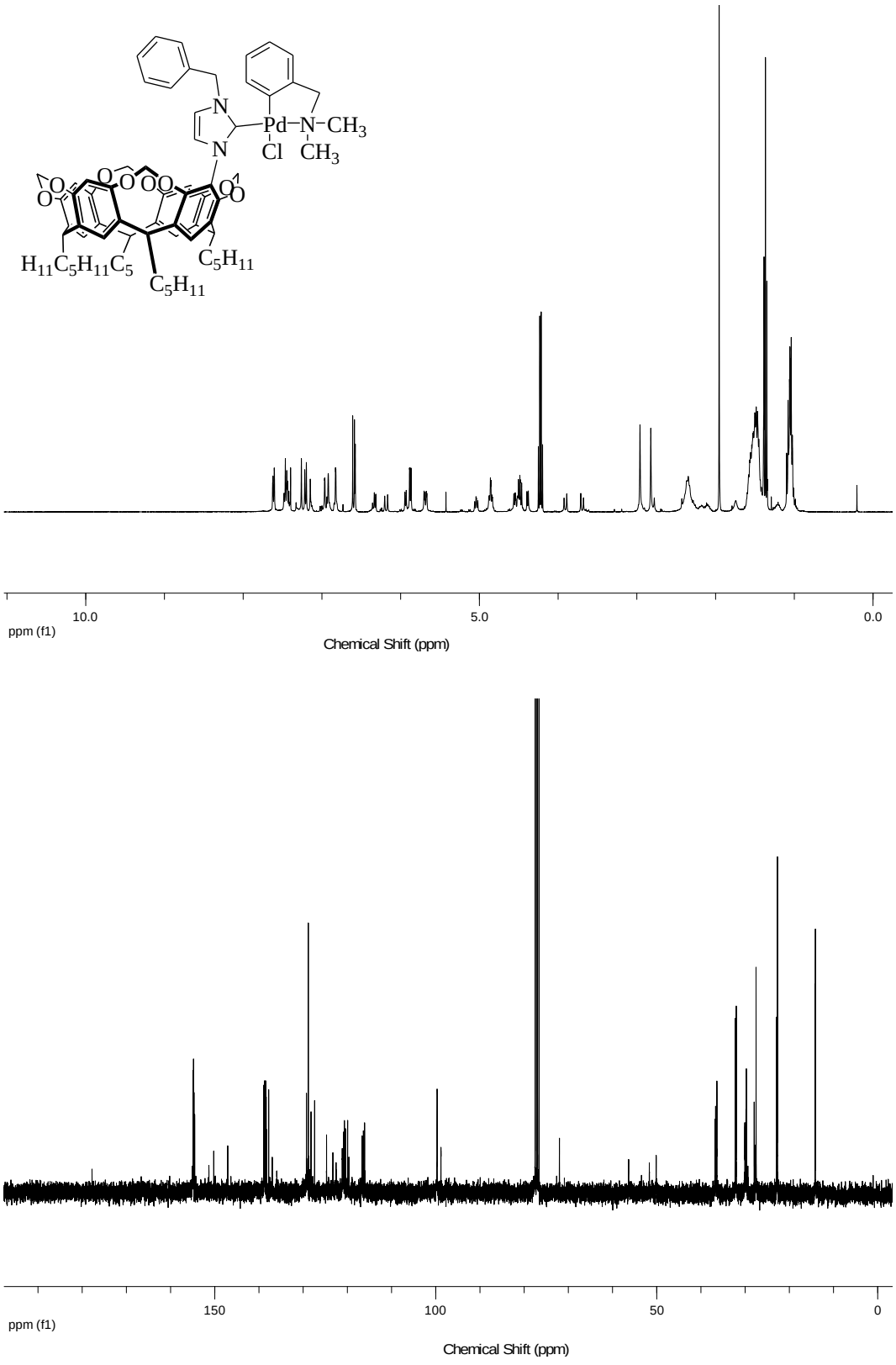


Şekil 3.35 32 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

33 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda, resorsinaren kavitantındaki aromatik C**H** hidrojenleri δ = 7.10, δ = 7.06, δ = 7.04, δ = 6.99, δ = 6.45, δ = 6.43 ve 6.42 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Geriye kalan aromatik C**H** hidrojenleri δ = 7.46 ppm'de dublet (^{3}J = 6.8 Hz), δ = 7.33-7.24 ppm'de multiplet, δ = 6.78-6.65 ppm'de multiplet ve δ = 6.17 ppm'de dublet (^{3}J = 8.0 Hz) olarak gelmektedir. C**H$_2$**C$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 6.03 ve 5.53 ppm'de AB spin sisteminde (^{2}J = 6.8 Hz) sinyal vermektedir. Resorsinaren kavitantının OC**H$_2$**O hidrojenleri δ = 5.78 ve 4.23 ppm'de (^{2}J = 6.8 Hz), δ = 5.72 ve 4.32 ppm'de (^{2}J = 7.2 Hz), δ = 5.72 ve 4.31 ppm'de (^{2}J = 7.2 Hz), δ = 5.53 ve 4.40 ppm'de (^{2}J = 7.2 Hz) AB spin sisteminde sinyal vermektedir. İmidazol halka NC**H**C**H**N hidrojenleri δ = 6.81 ppm'de dublet (^{3}J = 2.0 Hz) ve δ = 6.67 ppm'de dublet (^{3}J = 2.0 Hz) olarak gelmektedir. C**H$_2$**N(CH$_3$)$_2$ hidrojenleri δ = 3.75 ve 3.54 ppm'de (^{2}J = 14.1 Hz) AB spin sisteminde ve NC**H$_3$** hidrojenleri δ = 2.80 ppm'de ve δ = 2.66 ppm'de singlet olarak gelmektedir. Pentil gruplarını resorsinaren kavitantına bağlayan C**H** hidrojenleri δ = 4.88 ppm'de dubletin dubleti (^{3}J = 9.2 Hz, ^{3}J = 9.2 Hz), δ = 4.69 ppm'de triplet (^{3}J = 8.0 Hz), δ = 4.70 ppm'de triplet (^{3}J = 8.0 Hz), δ = 4.35 ppm'de triplet (^{3}J = 5.6 Hz) olarak gelmektedir. Resorsinaren kavitantına bağlı pentil gruplarının C**H$_2$**CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 2.25-2.10 ppm ve δ = 2.05-1.90 ppm'de multiplet, CH$_2$C**H$_2$**C**H$_2$**C**H$_2$**CH$_3$ hidrojenleri δ = 1.44-1.26 ppm'de multiplet, CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H$_3$** hidrojenleri δ =0.92 ppm'de triplet (^{3}J = 7.3 Hz), δ =0.90 ppm'de triplet (^{3}J = 6.8 Hz), δ =0.89 ppm'de triplet (^{3}J = 6.2 Hz), δ =0.88 ppm'de triplet (^{3}J = 6.8 Hz) olarak gelmektedir.

33 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda, imidazol halkasının 2 konumundaki N**C**N karbonu δ =177.7 ppm'de ve imidazol halka N**C**H**C**HN karbonları δ = 122.5 ve 119.6 ppm'de gelmektedir. Aromatik kuaterner karbonlar δ = 154.9, 154.9, 154.8, 154.7, 154.5, 151.3, 150.2, 147.0, 138.9, 138.8, 138.7, 138.6, 138.4, 138.3, 138.2, 137.8, 135.9, 127.4 ppm'de, aromatik **C**H karbonları δ =136.9, 129.2, 128.8, 128.2, 126.7, 124.7, 123.2, 121.1, 120.8, 120.6, 120.4, 119.9, 116.6, 116.3, 116.1 ppm'de, O**C**H$_2$O karbonları δ = 99.7 ppm ve δ = 99.8 ppm'de sinyal vermektedir.

C$H_2N(CH_3)_2$ karbonu δ = 72.0 ppm'de, N**C**H_3 karbonları δ = 51.7 ve 50.1 ppm'de, **C**$H_2C_6H_5$ karbounu δ = 56.3 ppm'de gelmektedir. Pentil gruplarını resorsinaren kavitantına bağlayan **C**H karbonları δ = 36.8, 36.7 ve 36.7 ppm'de, pentil gruplarının CH_2CH_2**C**$H_2CH_2CH_3$ karbonları δ = 32.2 ve 31.4 ppm'de, **C**$H_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ karbonları δ = 30.1, 30.0, 29.8 ve 29.7 ppm'de, CH_2**C**$H_2CH_2CH_2CH_3$ karbonları δ = 27.9 ve 27.5 ppm'de, $CH_2CH_2CH_2$**C**H_2CH_3 karbonları δ = 22.9 ve 22.7 ppm'de, $CH_2CH_2CH_2CH_2$**C**H_3 karbonları δ = 14.2 ppm ve δ = 14.1 ppm'de sinyal vermektedir.

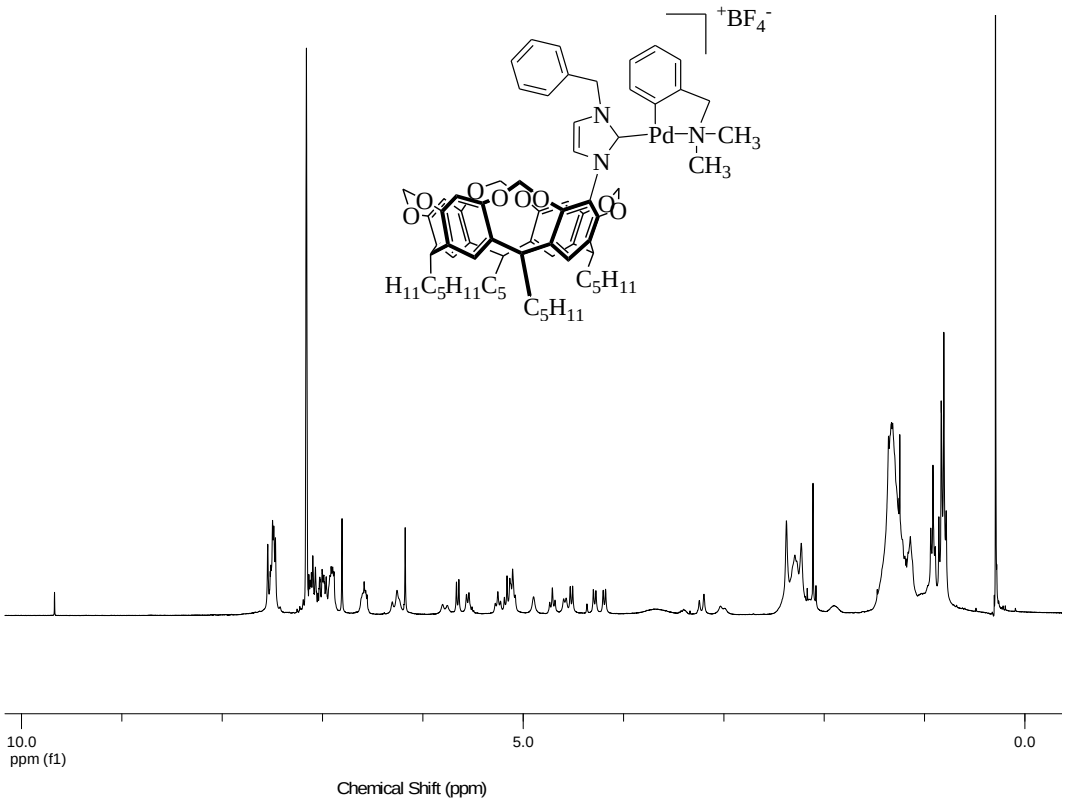


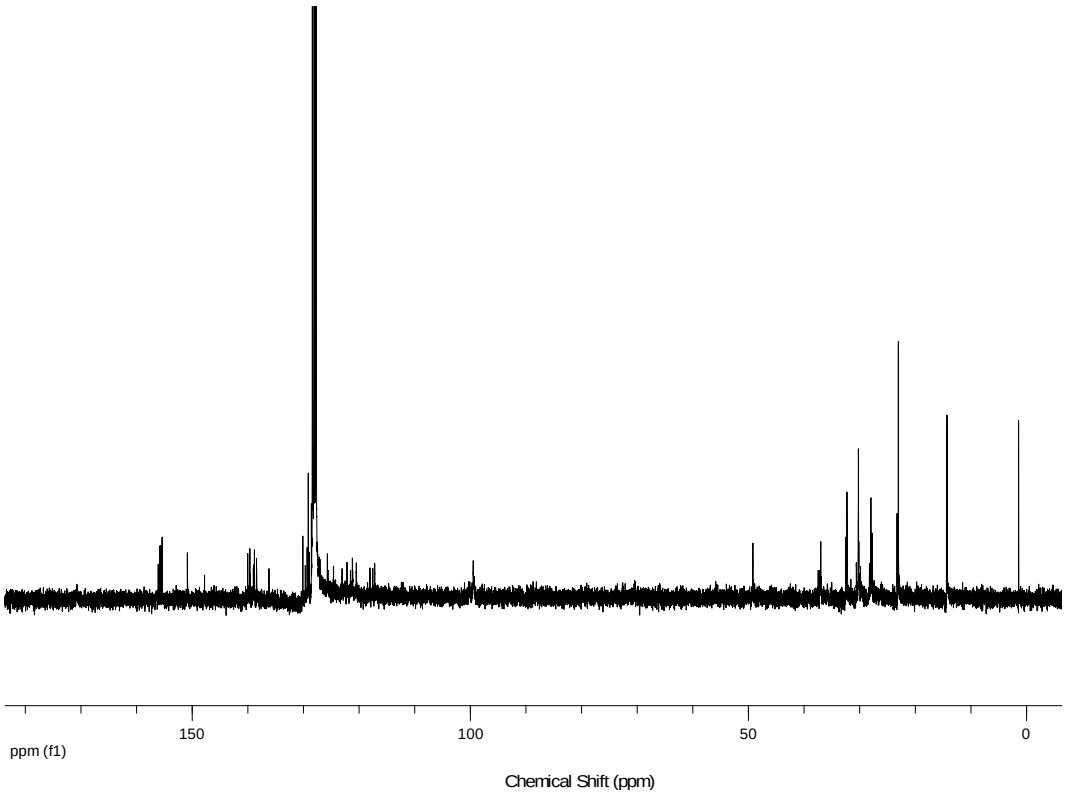
Şekil 3.36 33 Bileşiğine ait ^{1}H ve ^{13}C spektrumları

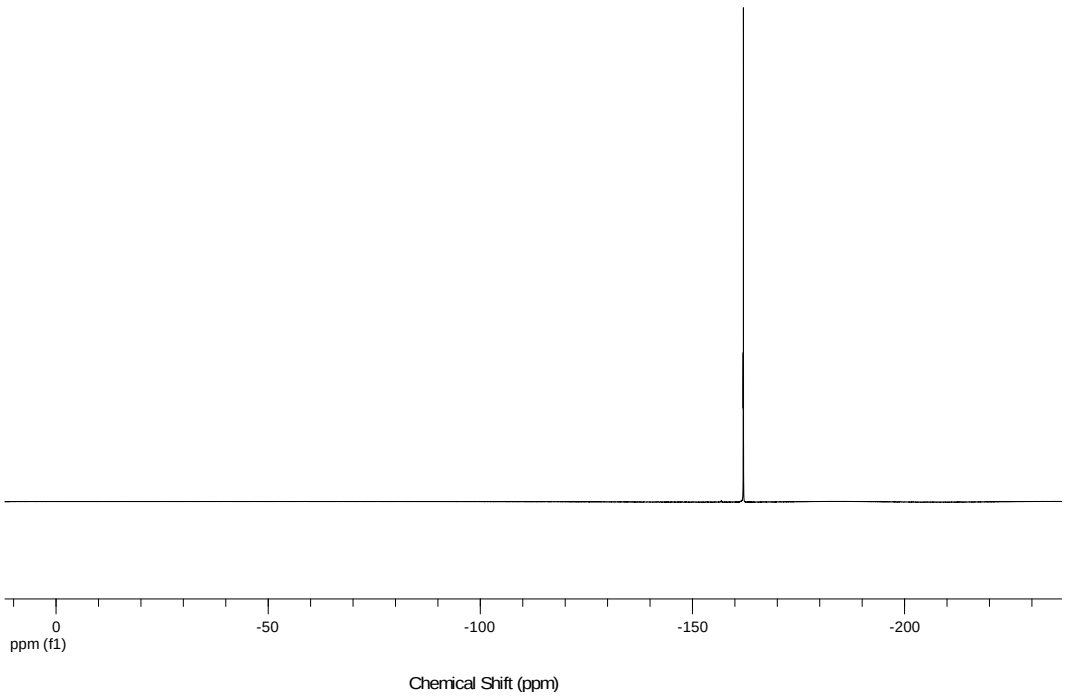
34 Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda, resorsinaren kavitantındaki aromatik C**H** hidrojenleri δ = 6.80 ve δ = 6.17 ppm'de singlet olarak sinyal vermektedir. Aromatik C**H** hidrojenleri δ = 7.54-7.47 ppm'de ve δ = 6.60-6.56 ppm'de multiplet olarak gelmektedir. Geriye kalan aromatik C**H** hidrojenleri, resorsinaren kavitantındaki aromatik C**H** hidrojenleri ve imidazol halka NC**H**CHN hidrojenlerinden bir tanesi, δ = 7.13-6.89 ppm'de multiplet, diğer imidazol halka NCHC**H**N hidrojeni δ = 4.90 ppm'de geniş singlet olarak sinyal vermektedir. C**H$_2$**C$_6$H$_5$ hidrojenleri δ = 6.28 ve 5.78 ppm'de AB spin sisteminde (^{2}J = 15.2 Hz) sinyal vermektedir. Resorsinaren kavitantının OC**H$_2$**O hidrojenleri δ = 6.25 ve 4.58 ppm'de (^{2}J = 8.0 Hz), δ = 5.65 ve 4.52 ppm'de (^{2}J = 7.2 Hz), δ = 5.55 ve 4.29 ppm'de (^{2}J = 7.6 Hz), δ = 5.11 ve 4.19 ppm'de (^{2}J = 7.2 Hz) AB spin sisteminde sinyal vermektedir. C**H$_2$**N(CH$_3$)$_2$ hidrojenleri δ = 3.22 ve 3.01 ppm'de (^{2}J = 12.4 Hz) AB spin sisteminde ve NC**H$_3$** hidrojenleri δ = 2.83 ppm'de ve δ = 2.23 ppm'de singlet olarak gelmektedir. Pentil gruplarını resorsinaren kavitantına bağlayan C**H** hidrojenleri δ = 5.25 ppm'de triplet (^{3}J = 8.2 Hz), δ = 5.16 ppm'de triplet (^{3}J = 7.8 Hz), δ = 5.11 ppm'de triplet (^{3}J = 7.4 Hz), δ = 4.71 ppm'de triplet (^{3}J = 8.4Hz) olarak gelmektedir. Resorsinaren kavitantına bağlı pentil gruplarının C**H$_2$**CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_3$ hidrojenleri δ = 2.38-2.20 ppm, δ = 2.17-2.08 ppm ve δ = 1.95-1.84 ppm'de multiplet, CH$_2$C**H$_2$**C**H$_2$**C**H$_2$**CH$_3$ hidrojenleri δ = 1.44-1.14 ppm'de multiplet, CH$_2$CH$_2$CH$_2$CH$_2$C**H$_3$** hidrojenleri δ =0.91 ppm'de triplet (^{3}J = 6.8 Hz), δ =0.83 ppm'de triplet (^{3}J = 7.2 Hz), δ =0.89 ppm'de triplet (^{3}J = 7.2 Hz) olarak gelmektedir.

34 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda, imidazol halkasının 2 konumundaki N**C**N karbonu δ =170.7 ppm'de ve imidazol halka N**C**H**C**HN karbonları δ = 122.2 ve 120.5 ppm'de gelmektedir. Aromatik kuaterner karbonlar δ = 156.1, 155.9, 155.7, 155.5, 155.4, 155.4, 150.8, 147.8, 140.0, 139.6, 139.0, 138.9, 138.8, 136.2, 123.0 ppm'de, aromatik **C**H karbonları δ =138.4, 130.1, 129.1, 128.9, 128.3, 125.7, 125,6, 124.6, 121.5, 121.2, 118.0, 117.5, 117.1 ppm'de, O**C**H$_2$O karbonları δ = 100.1 ppm, δ = 99.5, δ = 99.3 ppm'de sinyal vermektedir. **C**H$_2$N(CH$_3$)$_2$ karbonu δ = 70.5

ppm'de, N**C**H_3 karbonları δ = 49.2 ppm'de, **C**$H_2C_6H_5$ karbounu δ = 55.9 ppm'de gelmektedir. Pentil gruplarını resorsinaren kavitantına bağlayan **C**H karbonları δ = 37.4, 37.1 ve 367.0 ppm'de, pentil gruplarının CH_2CH_2**C**$H_2CH_2CH_3$ karbonları δ = 32.5, 32.3 ve 32.2 ppm'de, **C**$H_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ karbonları δ = 30.6 ve 30.2 ppm'de, CH_2**C**$H_2CH_2CH_2CH_3$ karbonları δ = 28.2, 28.0 ve 27.7 ppm'de, $CH_2CH_2CH_2$**C**H_2CH_3 karbonları δ = 23.3 ve 23.0 ppm'de, $CH_2CH_2CH_2CH_2$**C**H_3 karbonları δ = 14.4 ppm ve δ = 14.3 ppm'de sinyal vermektedir.

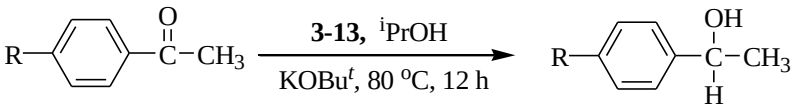






Şekil 3.37 34 Bileşiğine ait ^{1}H, ^{13}C ve ^{19}F Spektrumları

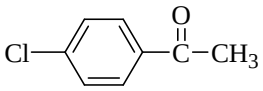
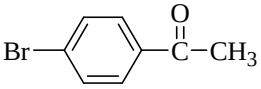
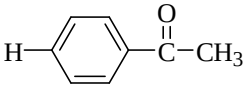
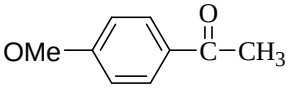
3.8 Ru(II) Komplekslerinin, 3-13, Transfer Hidrojenasyon Tepkimesindeki Aktivitelerinin İncelenmesi

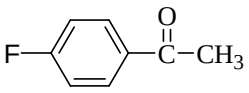


Hazırlanan Ru(II) komplekslerinin, **3-13**, transfer hidrojenasyon tepkimesindeki katalitik özellikleri incelendi. Havası alınmış ve argon gazı ile doldurulmuş bir şilenk içerisine Ru(II) kompleksi (0.01 mmol) ile AgOTf (0.01 mmol) konuldu. Şilenke diklormetan (2 mL) eklendikten sonra karışım 30 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı ve diklormetan vakumda uzaklaştırıldı. Oluşan katı karışım üzerine asetofenon (1.0 mmol), KOBü^t (%5 mmol) , ^{i}propanol (10 mL) ekledi ve karışım 80 ^{o}C' de 12 saat ısıtıldı. Çözgen vakumda çekilerek etilasetat/hekzan çözgen karışımında kolon yapıldı. Çizelge 3.1 de transfer hidrojenasyon tepkime şartları ve gaz kromatografisi ile belirlenen verimler (%) görülmektedir. Bütün ürünler izole edildikten sonra net bir şekilde NMR ile tespit edildi. NMR spektrumu literatürle karşılaştırıldı.

80 °C de yürütülen transfer hidrojenasyon tepkimesinde, 12 saat sonunda katalizör olarak kompleks **3-12** kulanıldığında **3-7** komplekslerinin **8-13** komplekslerinden daha yüksek dönüşümler sağladıkları görülmüştür. Örneğin 4-kloroasetofenonun transfer hidrojenasyonunda, kompleks **6** kullanıldığında % 57 dönüşüm elde edilirken kompleks **10** kullanıldığında % 97 dönüşüm elde edilmiştir. Bu iki bileşik 2,3,4,5,6-pentametilbenzil'in benzimidazol ve imidazolin türevli bileşikleridir. Buradan transfer hidrojenasyon tepkimeleri için, benzimidazol türevli komplekslerin imidazolin türevli komplekslere göre daha aktif katalizörler oldukları sonucu çıkarılmaktadır (Çizelge 3.1, deney 4 ve 8).

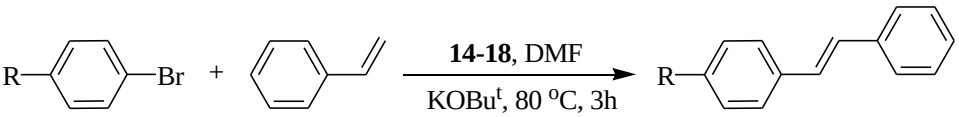
Çizelge 3.1 $RC_6H_4COCH_3$ ile ^{i}Propanol'ün Transfer Hidrojenasyon Tepkimesinde Rutenyum Kompleksleri **3-13'**ün Kullanımı

Deney no		Katalizör	% Verim
1		3	69
2		4	86
3		5	80
4		6	57
5		7	71
6		8	92
7		9	90
8		10	97
9		11	95
10		12	98
11		13	93
12		3	70
13		4	77
14		5	92
15		6	65
16		7	70
17		8	93
18		9	88
19		10	95
20		11	90
21		12	90
22		13	94
23		3	53
24		4	98
25		5	83
26		6	79
27		7	89
28		8	96
29		9	96
30		10	98
31		11	98
32		12	97
33		13	93
34		3	90
35		4	92
36		5	81
37		6	84
38		7	87
39		8	86
40		9	89
41		10	84

42		11	87
43		12	95
44		13	93
45		3	80
46		4	73
47		5	82
48		6	78
49		7	79
50		8	86
51		9	91
52		10	90
53		11	88
54		12	86
55		13	89

Tepkime şartları: Rutenyum kompleksi (% 1 mmol), AgOTf (0.01 mmol), $RC_6H_4COCH_3$ (1 mmol), KOBü^t (% 5 mmol) ^{i}propanol (10 mL), 80°C, 12 h. Dönüşümler GC ile kontrol edildi.

3.9 Pd(II) Komplekslerinin, 14-18, Mizoroki-Heck Eşleşme Tepkimesindeki Aktivitelerinin İncelenmesi

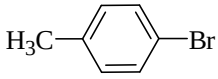
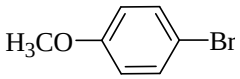
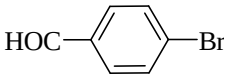
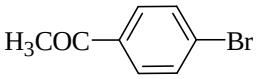


Hazırlanan Pd(II) komplekslerinin, **14-18**, Mizoroki-Heck Eşleşme Tepkimesindeki katalitik özellikleri incelendi. Havası alınmış ve argon gazı ile doldurulmuş bir şilenk içerisine Pd(II) kompleksi (0.01 mmol), KOBü^t (% 5 mmol), stiren (1 mmol) ve arilhalojenür (1 mmol) ve DMF (10 mL) konuldu. Karışım 80 ^{o}C'de 3 saat ısıtıldı. Çözgen vakumda çekilerek etilasetat/hekzan çözgen karışımında kolon yapıldı. Çizelge 3.2 de transfer hidrojenasyon tepkime şartları ve gaz kromatografisi ile belirlenen verimler (%) görülmektedir. Bütün ürünler izole edildikten sonra net bir şekilde NMR ile tespit edildi. NMR spektrumu literatürle karşılaştırıldı.

80 °C de yürütülen 4-bromotoluen ile stirenin eşleşme tepkimesinde, kompleks **15** kullanıldığında 3 saat sonunda % 83 dönüşüm elde edilmiştir. (Çizelge

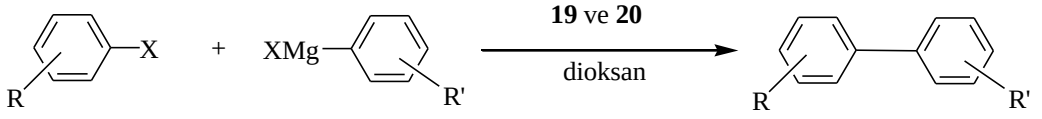
3.2, deney 2). Tüm reaksiyonlar incelendiğinde, katalizör olarak kullanılan **14-18** bileşiklerinin benzer dönüşümler sağladıkları görülmüştür**.**

Çizelge 3.2 RC_6H_4Br ile Stiren arasındaki Mizoroki-Heck Eşleşme Tepkimesinde Palladyum Kompleksleri **14-18**'nin Kullanımı

Deney no	ArBr	Katalizör	% Verim
1		14	75
2		15	83
3		16	79
4		17	80
5		18	78
6		14	78
7		15	76
8		16	77
9		17	82
10		18	79
11		14	76
12		15	78
13		16	74
14		17	70
15		18	71
16		14	81
17		15	74
18		16	72
19		17	72
20		18	73

Tepkime şartları: Palladyum kompleksi (% 1 mmol), RC_6H_4Br (1 mmol), Stiren (1 mmol), $KOBü^t$ (% 5 mmol), DMF (10 mL), 80°C, 3 h. Dönüşümler GC ile kontrol edildi.

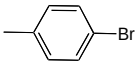
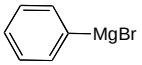
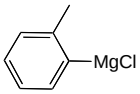
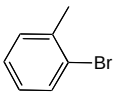
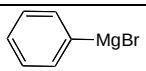
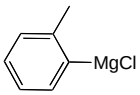
3.10 Nikel(II) Komplekslerinin, 19 ve 20, Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesindeki Aktivitelerinin İncelenmesi



Hazırlanan Ni(II) komplekslerinin, **19** ve **20**, Kumada-Tamao-Corriu eşleşme tepkimesindeki katalitik özellikleri incelendi. Her iki komplekste havada kararlıdır. Bir şilenk içerisine, dioksan içerisindeki kompleks, aril halojenür (0.25 mmol), arilmagnezyumhalojenür (1.0 mmol, THF içerisinde 1 M derişiminde çözeltisi), dekan(0.025 mL, iç referans) ve toplam hacim 0.75 mL olacak şekilde dioksan eklendi. Değişik koşullardaki katalitik çevirimden sonra, küçük bir miktar çözelti (0.5 mL) bir Millipore filtreden süzüldü ve gaz kromatografisi ile analizlendi. Çizelge 3.3-3.4'te Kumada-Tamao-Corriu eşleşme tepkime şartları ve gaz kromatografisi ile belirlenen verimler (%) görülmektedir. Bütün ürünler izole edildikten sonra net bir şekilde NMR ile tespit edildi. NMR spektrumu literatürle karşılaştırıldı.

% 0.1 mol kompleksin katalizör olarak kullanıldığı, 4-bromotoluen ile fenilmagnezyum bromür arasında 100°C de yürütülen eşleşme tepkimesinde, 3 saat sonunda kompleks **20**, % 82.9 dönüşüm sağlamaktadır (Çizelge 3.3, deney 1). Fenilmagnezyum bromür yerine 2-tolilmagnezyum klorür kullanıldığında ise dönüşüm oranı artmaktadır. Örneğin , % 0.01 mol kompleks **20** kullanıldığında, 1 saat sonunda 4-bromotoluen ile eşleşme tepkimesinden % 95.8 verimle dönüşüm elde edilmiştir (Çizelge 3.3, deney 3). Kompleks **20** nin miktarı % 0.001 e düşürüldüğünde ise % 60.2 lik dönüşüm elde edilmiş ve buna göre TOF 60200 $mol(ArBr).mol(Ni)^{-1}.h^{-1}$ bulunmuştur (Çizelge 3.3, deney 5). Aynı tepkimeler için kompleks **19** kullanıldığında ise dönüşüm oranı çok az da olsa düşmektedir. Örneğin; % 0.01 mol kompleks kullanılan 2-bromtoluen ile 2-tolilmagnezyum klorür arsında gerçekleşen arilasyon tepkimesinde, kompleks **19** ve **20** sırasıyla % 84.5 ve % 85.7 dönüşüm sağlamıştır (Çizelge 3.3, deney 7,8).

Çizelge 3.3 ArMgX ile Arilbromürler arasındaki Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesinde Nikel Kompleksleri **19** ve **20**'nin Kullanımı

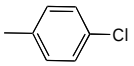
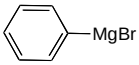
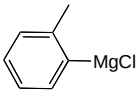
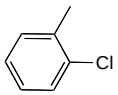
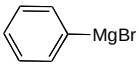
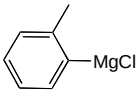
Deney No	ArBr	ArMgX	Nikel Kompleksi	Zaman (h)	Dönüşüm (%)	Eş eşleşme (Ar'-Ar' %)
1			**20** (0.1 mol %)	3	82.9	10.8
2			**19** (0.1 mol %)	3	73.1	13.6
3			**20** (0.01 mol %)	1	95.8	1.8
4			**19** (0.01 mol %)	1	91.7	2.1
5			**20** (0.001 mol %)	1	60.2	4.0
6			**20** (0.1 mol %)	5	51.6	15.6
7			**20** (0.01 mol %)	1	85.7	2.8
8			**19** (0.01 mol %)	1	84.5	3.2
9			**20** (0.001 mol %)	1	53.2	3.5

Tepkime şartları: Nikel kompleksi, ArBr (0.25 mmol), ArMgX (0.5 mmol), dioksan (0.75 mL), dekan (0.025 mL), 100°C. Dönüşümler GC ile kontrol edildi. Kalibrasyon için dekan kullanıldı. Eş eşleşme ürünleri (Ar'-Ar') Ar'MgX'in dimerizasyonundan oluşmaktadır.

Nikel kompleksleri, **19** ve **20**, arilklorürlerin Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme tepkimesinde de kullanıldı. Kompleks **20** nin %1 mol kullanımı ile 1 saat sonunda 100 ^{o}C de yüksek dönüşümler elde edildi. Örneğin, 2-tolilmagnezyum klorür ile 4-klortoluenin eşleşme tepkimesi sonucu % 45.2 dönüşüm olduğu gözlendi (Çizelge 3.4, deney 4). Aynı tepkime 24 saat oda sıcaklığında yürütüldüğünde % 47.8 dönüşüm elde edildi (Çizelge 3.4, deney 5).

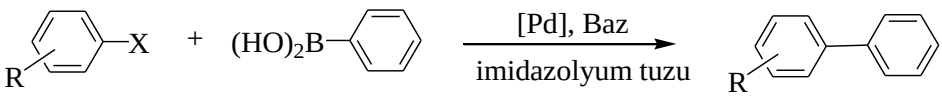
Arilbromürlerde gözlendiği gibi, kompleks **19** ile yürütülen arilasyon, kompleks **19** ile yürütülen ile yakın dönüşümler vermiştir.

Çizelge 3.4 ArMgX ile Arilklorürler arasındaki Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesinde Nikel Kompleksleri **19** ve **20'**nin Kullanımı

Deney	ArCl	ArMgX	Nikel Kompleksi	T (°C)	Zaman (h)	Dönüşüm (%)	Ar'-Ar' (Ar'-Ar' %)
1			**20**	100	1	26.2	17.3
2			**19**	100	1	26.0	15.5
3			**20**	25	24	14.4	16.2
4			**20**	100	1	45.2	6.6
5			**20**	25	24	47.8	6.8
6			**19**	25	24	49.2	5.5
7			**20**	100	1	28.8	14.5
8			**20**	25	24	18.8	19.4
9			**20**	100	1	44.1	6.0
10			**20**	25	24	47.1	5.4
11			**19**	25	24	47.2	5.1

Tepkime şartları: Nikel kompleksi (% 1 mol), ArCl (0.25 mmol), ArMgX (0.5 mmol), dioksan (0.75 mL), dekan (0.025 mL), 100°C. Dönüşümler GC ile kontrol edildi. Kalibrasyon için dekan kullanıldı. Ar'-Ar' ürünleri, Ar'MgX'in dimerizasyonundan oluşmaktadır.

3.11 İmidazolyum Tuzları 22-24 ve 26-28'in Suzuki-Miyura Eşleşme Tepkimelerindeki Aktivitelerinin İncelenmesi



Hazırlanan imidazolyum tuzları **22-24** ve **26-28**'in Suzuki-Miyura eşleşme tepkimesindeki katalitik özellikleri incelendi. Bir şilenk tüp içerisine, inert atmosferde, dioksan içerisinde palladyum çözeltisi, dioksan içinde imidazolyum tuzu çözeltisi, arilhalojenür (0.5 mmol), fenilboronikasit (farklı mol değerlerinde), baz(farklı mol değerlerinde), dekan (0.05 mL, iç referans) ve toplam hacim 1.5 mL

olcak şekilde dioksan konuldu. Değişik koşullardaki katalitik çevirimden sonra, küçük bir miktar çözelti (0.5 mL) bir Millipore filtreden süzüldü ve gaz kromatografisi ile analizlendi. Çizelge 3.5-3.9'da Suzuki-Miyura eşleşme tepkime şartları ve gaz kromatografisi ile belirlenen verimler (%) görülmektedir. Bütün ürünler izole edildikten sonra net bir şekilde NMR ile tespit edildi. NMR spektrumu literarürle karşılaştırıldı.

İlk seri katalitik çevrimde, resorsinarenil-imidazolyum tuzu **23** kullanılarak, aktivite üzerine palladyum öncülerinin etkisi, baz etkisi, $ArBr/PhB(OH)_2$ ve $PhB(OH)_2$/baz oranının etkisi incelendi. Palladyum öncüleri olarak $[PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5)]$, $[PdCl_2(PhCN)_2]$, $[PdCl_2(cod)]$, $[Pd(dba)_2]$ ve $[Pd(OAc)_2]$ ve baz olarak NaH, ^tBuOK, NaOH, K_3PO_4 ve Cs_2CO_3 kullanıldı. Baz olarak NaH'ün kulanıldığı ilk 5 deney sonucunda, Palladyum öncülerinden [Pd(OAc)] nın en yüksek dönüşüm sağladığı görüldü (% 43.8; Çizelge 3.5, deney $5^{[a]}$). Palladyum öncüsü olarak [Pd(OAc)] kullanıldığında ise NaH en aktif baz olduğu ve $ArB(OH)_2$/NaH: 1 / 0.75 oranının en yükek dönüşüm sağladığı bulundu. (%47.3; Çizelge 3.5, deney $6^{[b]}$). Sonuç olarak Suzuki-Miyura Eşleşme tepkimesi için optimal koşulları bulmak amacıyla yapılan denemelerde en yüksek dönüşümün [Pd(OAc)] ve NaH kullanıldığı zaman, $ArBr/PhB(OH)_2$/baz:1/1.5/1.5 oranında sağlandığı görülmüştür.(% 47.3; Çizelge 3.5, deney 6)

Çizelge 3.5 Optimal palladyum öncüsü, baz ve ArBr/$PhB(OH)_2$ oranının bulunması için bromanisol ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi

Deney	Palladyum Öncüleri	Baz	Dönüşüm (%)
1[a]	$[PdCl(\eta^3\text{-}C_3H_5)]$	NaH	25.9
2[a]	$[PdCl_2(PhCN)_2]$	NaH	19.0
3[a]	$[PdCl_2(cod)]$	NaH	30.1
4[a]	$[Pd(dba)_2]$	NaH	28.5
5[a]	$[Pd(OAc)_2]$	NaH	43.8
6[b]	$[Pd(OAc)_2]$	NaH	47.3
7[b]	$[Pd(OAc)_2]$	^{t}BuOK	17.7
8[b]	$[Pd(OAc)_2]$	NaOH	9.8
9[b]	$[Pd(OAc)_2]$	K_3PO_4	19.6
10[b]	$[Pd(OAc)_2]$	Cs_2CO_3	26.5

[a] Tepkime şartları: Palladyum öncüleri (5×10^{-5} mmol, % 1×10^{-2} mol), imidazolyum tuzu **23** (5×10^{-5} mmol, % 1×10^{-2} mol), 4-bromanisol (0.5 mmol), $PhB(OH)_2$ (0.122 g, 1.0 mmol), NaH (Yağ içinde % 60 lık saflıkta) (0.040 g, 1.0 mmol), dioksan (1.5 mL), dekan (0.05 mL), 100°C, 1 saat. Dönüşümler GC ile kontrol edildi. Kalibrasyon için dekan kullanıldı.

[b] $PhB(OH)_2$ (0.091 g, 0.75 mmol),baz (0.75 mmol).

İkinci seri katalitik çevirimde, resorsinarenil-imidazolyum tuzu **23** kullanılarak**,** ligant/Pd oranın etkisi araştırıldı. En yüksek dönüşümü sağlayan ligant/Pd oranının 1:1 olduğu bulundu (% 43.8; Çizelge 3.6, deney 1).

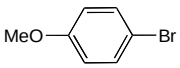
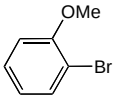
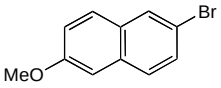
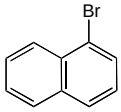
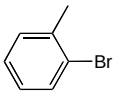
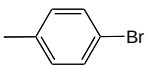
Çizelge 3.6 Optimal ligant/Pd oranının bulunması için bromanisol ile fenilboronik asit arasındaki Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi

Deney	İmidazolyum Tuzu / $[Pd(OAc)_2]$	Dönüşüm (%)
1	1/1	43.8
2	1.5/1	36.5
3	2/1	22.9
4	2.5/1	19.8
5	5/1	20.8

Tepkime şartları: $[Pd(OAc)_2]$ (5×10^{-5} mmol, % 1×10^{-2} mol), imidazolyum tuzu **23**, 4-bromanisol (0.5 mmol), $PhB(OH)_2$ (0.122 g, 1.0 mmol), NaH (Yağ içinde % 60 lık saflıkta) (0.040 g, 1.0 mmol), dioksan (1.5 mL), dekan (0.05 mL), 100°C, 1 saat. Dönüşümler GC ile kontrol edildi. Kalibrasyon için dekan kullanıldı.

Bir sonraki katalitik çevirimde, yukarıda optimize edilmiş reaksiyon parametreleri kullanılarak, resorsinarenil-imidazolyum tuzları **22**, **23** ve **24**'ün katalitik aktivite üzerine etkisi karşılaştırıldı. Farklı arilbromürlerin kullanıldığı Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi için resorsinarenil-imidazolyum tuzu **24**'ün en yüksek dönüşüm sağladığı görüldü. Örneğin 4-bromtoluenin arilasyonu için resorsinarenil-imidazolyum tuzları **22**, **23** ve **24** kullanıldığı zaman sırasıyla % 43.5, 52.7 ve 74.6'lık dönüşümler elde edildi (Çizelge 3.7, deney 7). Bu katalitik seride yapılan son deneyde TOF 20100 $mol(ArBr).mol(Pd)^{-1}saat^{-1}$ olarak bulundu.

Çizelge 3.7 [$Pd(OAc)_2$]/imidazolyum Tuzları **22, 23, 24** ile Katalizlenen Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi

Deney No	ArBr		İmidazolyum Tuzları		
			22	**23**	**24**
1[a]		Dönüşüm (%)	44.0	47.3	59.0
		TOF	4400	4730	5900
2[a]		Dönüşüm (%)	12.1	35.1	27.8
		TOF	1210	3510	2780
3[a]		Dönüşüm (%)	33.2	41.6	68.8
		TOF	3320	4160	6880
4[b]		Dönüşüm (%)			14.0
		TOF			14000
5[a]		Dönüşüm (%)	28.8	27.8	50.9
		TOF	2880	2780	5090
6[a]		Dönüşüm (%)	14.1	9.0	58.9
		TOF	1410	900	5890
7[a]		Dönüşüm (%)	43.5	52.7	74.6
		TOF	4350	5270	7460
8[b]		Dönüşüm (%)			20.1
		TOF			20100

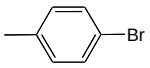
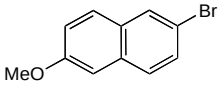
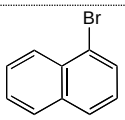
[a] Tepkime şartları: [$Pd(OAc)_2$] (5 x 10^{-5} mmol, % 1 x 10^{-2} mol), imidazolyum tuzu **22**, **23** veya **24** (5 x 10^{-5} mmol, % 1 x 10^{-2} mol), ArBr (0.5 mmol), $PhB(OH)_2$ (0.091 g, 0.75 mmol), NaH (Yağ içinde % 60 lık saflıkta) (0.030 g, 0.75 mmol), dioksan (1.5 mL), dekan (0.05 mL), 100°C, 1 saat. Dönüşümler GC ile kontrol edildi. Kalibrasyon için dekan kullanıldı. TOF, $mol(ArBr).mol(Pd)^{-1}.h^{-1}$ olarak ifade edildi.

[b] [$Pd(OAc)_2$] (5 x 10^{-6} mmol, % 1 x 10^{-3} mol), imidazolyum salt **24** (5 x 10^{-6} mmol, % 1 x 10^{-3} mol).

Bir diğer katalitik deneme serisinde, sentezlenen diğer aril-imidazolyum tuzları **26-28** ve resorsinarenil-imidazolyum tuzu **24** arasında karşılaştırma yapıldı. İmidazolyum tuzları **26-28** için yapılan katalitik testlerde, metoksi grubu sayısı artıkça katalitik aktivitenin arttığı görüldü. Örneğin, imidazolyum tuzları **26, 27** ve **28** kullanıldığı zaman 4-bromtoluenin sırasıyla % 16.6, 26.3 and 43.8 lik verimlerle

dönüştürüldüğü görüldü (Çizelge 3.8, deney 1). İmidazolyum tuzu **28** ile elde edilen daha yüksek dönüşüm, muhtemelen bu ligantın daha bazik olması (iki donör sübstitüentin varlığı nedeniyle) ve 6 üyeli palladosikliklerin oluşumu için bir oksijen atomu ile şelat oluşturması ile açıklanabilir. Aynı tepkime için resorsinarenil-imidazolyum tuzu **24** kullanıldığında daha yüksek dönüşüm elde edildi (% 74.6; Çizelge 3.8, deney 1). Yukarıda açıklandığı gibi palladosiklerin oluşumu resorsinarenil-imidazolyum tuzu **24** için de düşünülebilir ancak resorsinarenil-imidzolyum tuzu **24** ile elde edilen daha yüksek aktivite böyle şelatların oluşumu ile açıklanamaz. Bu yüksek aktivite, kompleks **30** üzerine yapılan X-ışını kırınım çalışmalarının gösterdiği gibi, metal çevresinde sterik engellemeyi arttıran, katalitik merkeze yakın pentil zincirnden kaynaklanmış olabilir.

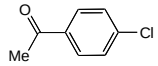
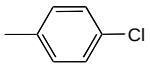
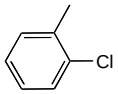
Çizelge 3.8 İmidazolyum Tuzları **24, 26, 27** ve **28** ile Katalizlenen Aril Bromürlerin Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi

Deney	ArBr		Imidazolyum Tuzları			
			24	**26**	**27**	**28**
1		Dönüşüm (%)	74.6	16.5	26.3	43.8
2		Dönüşüm (%)	68.8	7.0	22.4	35.2
3		Dönüşüm (%)	50.9	6.6	13.1	23.6

Tepkime şartları: $[Pd(OAc)_2]$ (5×10^{-5} mmol, % 1×10^{-2} mol), imidazolyum tuzu **24**, **26, 27** veya **28** (5×10^{-5} mmol, % 1×10^{-2} mol), ArBr (0.5 mmol), $PhB(OH)_2$ (0.091 g, 0.75 mmol), NaH (Yağ içinde % 60 lık saflıkta) (0.030 g, 0.75 mmol), dioksan (1.5 mL), dekan (0.05 mL), 100°C, 1 saat. Dönüşümler GC ile kontrol edildi. Kalibrasyon için dekan kullanıldı.

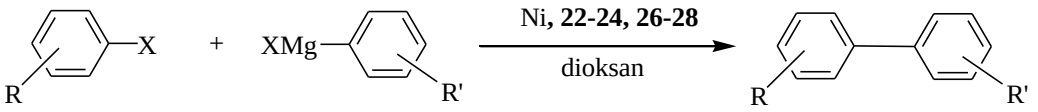
Son seride, farklı sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde, resorsinarenil-imidazolyum tuzu **24**'ün ArCl'ler için Suzuki-Miyaura Eşleşme tepkimeleri test edildi. Ve % 1 mol $[Pd(OAc)_2]$ kulanıldığı zaman, 4-klortoluen, 100 ^{o}C de, 1 saat içinde tamamen dönüştürüldü. (Çizelge 3.9, deney 6).

Çizelge 3.9 [$Pd(OAc)_2$]/imidazolyum Tuzu **24** ile Katalizlenen Arilklorürlerin Suzuki-Miyaura Eşleşme Tepkimesi

Deney	ArCl	[$Pd(OAc)_2$] (% mol)	T (°C)	Zaman (h)	Dönüşüm (%)	Ürün Dağılımı Ar-Ph (%)	Ar-H (%)
1		0.1	100	3	43.0	40.1	2.9
2		1	100	1	77.4	74.2	3.2
3		1	50	24	84.7	61.3	23.4
4		1	25	24	0		
5		0.1	100	5	38.7	21.9	16.8
6		1	100	1	100	81.3	18.7
7		1	50	24	100	70.6	29.4
8		1	25	24	0		
9		0.1	100	16	73.6	69.5	4.1
10		1	100	1	88.7	85.7	3.0
11		1	50	24	16.8	16.3	0.5

Tepkime Koşulları: [$Pd(OAc)_2$], imidazolyum tuzu **24** (1 eşdeğer/ Pd), ArCl (0.25 mmol), $PhB(OH)_2$ (0.061 g, 0.5 mmol), dioksan (0.75 mL), NaH (Yağ içinde % 60 lık saflıkta) (0.020 g, 0.5 mmol), dekan (0.025 mL). Dönüşümler GC ile kontrol edildi. Kalibrasyon için dekan kullanıldı.

3.12 İmidazolyum Tuzları 22-24 ve 26-28'in Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesinin İncelenmesi



X = Br, Cl

Hazırlanan imidazolyum tuzları **22-24** ve **26-28**'in Kumada-Tamao-Corriu eşleşme tepkimesindeki katalitik özellikleri incelendi. Bir şilenk tüp içerisine, inert atmosferde, dioksan içerisinde [$Ni(cod)_2$] çözeltisi, dioksan içinde imidazolyum tuzu çözeltisi, arilhalojenür (0.5 mmol), ArMgX (1.0 mmol), dekan (0.05 mL, iç referans)

ve toplam hacim 1.5 mL olacak şekilde dioksan konuldu. Değişik koşullardaki katalitik çevirimden sonra, küçük bir miktar çözelti (0.5 mL) bir Millipore filtreden süzüldü ve gaz kromatografisi ile analizlendi Çizelge 3.10-3.15'te Kumada-Tamao-Corriu eşleşme tepkime şartları ve gaz kromatografisi ile belirlenen verimler (%) görülmektedir. Bütün ürünler izole edildikten sonra net bir şekilde NMR ile tespit edildi. NMR spektrumu literarürle karşılaştırıldı.

İlk seri katalitik çevirimde, nikel öncülerinin ve ligant/Ni oranının aktivite üzerine etkisi incelendi. Nikel öncüsü olarak $[Ni(OAc)_2]$, $[NiBr_2(dme)]$ ve $[Ni(cod)_2]$ kullanıldı. Resorsinarenil-imidazolyum tuzu **24** nın kullanıldığı, 4-bromanisol ve PhMgBr ün Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme tepkimesinde, $[Ni(cod)_2]$ un, ligant/Ni : 1/1 oranı ile en yüksek dönüşüm sağladığı görüldü (% 61.8; Çizelge 3.10, deney 3).

Çizelge 3.10 Optimal Nikel Öncüsü ve Imidazolyum / Nikel Oranının Bulunması İçin Bromanisol ile Fenilmagnezyum Bromür Arasındaki Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesi

Deney	Nikel Öncüleri	Imidazolyum / Nikel Oranı	Dönüşüm (%)
1	$[Ni(OAc)_2]$	1/1	55.6
2	$[NiBr_2(dme)]$	1/1	36.4
3	$[Ni(cod)_2]$	1/1	61.8
4	$[Ni(cod)_2]$	1.5/1	54.3
5	$[Ni(cod)_2]$	2/1	43.4
6	$[Ni(cod)_2]$	5/1	44.6

Tepkime Koşulları: [Ni] (5×10^{-5} mmol, % 1×10^{-2} mol), imidazolyum tuzu **24**, 4-bromanisol (0.5 mmol), PhMgBr (1.0 mmol), dioksan (1.5 mL), dekan (0.05 mL), 100°C, 1 saat. Dönüşümler GC ile kontrol edildi. Kalibrasyon için dekan kullanıldı.

İkinci seri katalitik çevirimde, sıcaklık ve arilhalojenür/PhMgBr oranının aktivite üzerine etkisi araştırıldı. Resorsinarenil-imidazolyum tuzu **24** için yapılan katalitik deneylerde, yüksek sıcaklıkta her 1 mol 4-bromanisol için, 2 mol PhMgBr kullanıldığında en yüksek verim elde edildi (Çizelge 3.11, deney 1).

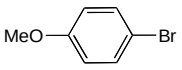
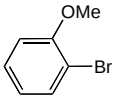
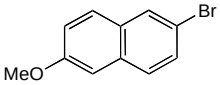
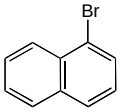
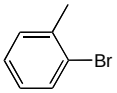
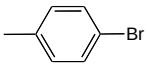
Çizelge 3.11 Optimal Sıcaklık ve Arilhalojenür/PhMgBr Oranının Bulunması İçin Bromanisol ile Fenilmagnezyum Bromür Arasındaki Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesi

Deney	PhMgBr (mmol)	T (°C)	Dönüşüm (%)
1	1.00	100	61.8
2	0.75	100	46.8
3	0.50	100	43.7
4	1.00	80	38.1
5	1.00	50	23.0
6	1.00	25	1.4

Tepkime Koşulları: $[Ni(cod)_2]$ (5×10^{-5} mmol, % 1×10^{-2} mol), imidazolyum tuzu **24** (5×10^{-5} mmol, % 1×10^{-2} mol), 4-bromanisol (0.5 mmol), PhMgBr, dioksan (1.5 mL), dekan (0.05 mL), 1 saat. . Dönüşümler GC ile kontrol edildi. Kalibrasyon için dekan kullanıldı.

Sonraki iki seri deneyde, yukarıda optimize edilen reaksiyon koşullarında imidazolyum tuzları **22-24** ve **26-28**'in farklı arilhalojenürlerin Kumada-Tamao-Corriu eşleşme tepkimesi üzerine aktiviteleri incelendi. Genel olarak bakıldığında resorsinarenil-imidazolyum tuzları **22-24**'ün resorsinaren grubuna sahip olmayan aril-imidazolyum tuzları **26-28**'den daha aktif oldukları görüldü. Örneğin, imidazolyum tuzu **23** ve **28** kullanıldığında, 2-bromonaftalen, sırasıyla % 92 (Çizelge 3.12, deney 5) ve % 58.3 (Çizelge 3.13, deney 3) verimlerle dönüştürüldü. Ve TOF 28300 $mol(ArBr).mol(Ni)^{-1}.saat^{-1}$ bulundu.

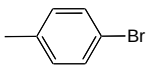
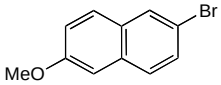
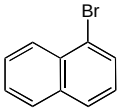
Çizelge 3.12 [Ni(cod)$_2$] / İmidazolyum Tuzu ile Katalizlenen Arilbromürlerin Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesi

Deney	ArBr		Imidazolyum Tuzları		
			22	**23**	**24**
1[a]		Dönüşüm (%)	49.4	55.9	61.8
		TOF	4940	5590	6180
2[a]		Dönüşüm (%)	35.4	32.4	32.1
		TOF	3540	3240	3210
3[a]		Dönüşüm (%)	85.5	89.3	87.5
		TOF	8550	8930	8750
4[b]		Dönüşüm (%)	51.7	60.4	55.9
		TOF	51700	60400	55900
5[a]		Dönüşüm (%)	91.8	92.0	88.1
		TOF	9180	9200	8810
6[b]		Dönüşüm (%)	24.3	28.3	27.8
		TOF	24300	28300	27800
7[a]		Dönüşüm (%)	35.8	52.6	55.3
		TOF	3580	5260	5530
8[a]		Dönüşüm (%)	55.3	53.9	66.3
		TOF	5530	5390	6630

[a] Tepkime Koşulları: [Ni(cod)$_2$] (5 x 10^{-5} mmol, % 1 x 10^{-2} mol), imidazolyum tuzu **22, 23** veya **24** (5 x 10^{-5} mmol, % 1 x 10^{-2} mol), ArBr (0.5 mmol), PhMgBr (1 mmol), dekan (0.05 mL), dioksan (1.5 mL), 100°C, 1 saat. Dönüşümler GC ile kontrol edildi. Kalibrasyon için dekan kullanıldı. TOFs, mol(ArBr).mol(Ni)$^{-1}$.h^{-1} olarak ifade edildi.

[b] [Ni(cod)$_2$] (5 x 10^{-6} mmol, % 1 x 10^{-3} mol), imidazolyum tuzu (5 x 10^{-6} mmol, % 1 x 10^{-3} mol).

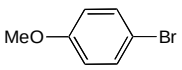
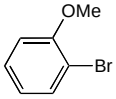
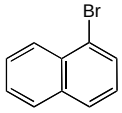
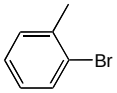
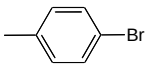
Çizelge 3.13 [$Ni(cod)_2$] / İmidazolyum Tuzu ile Katalizlenen Arilbromürlerin Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesi

Deney	ArBr		İmidazolyum Tuzları		
			26	**27**	**28**
1		Dönüşüm (%)	31.4	40.5	42.6
2		Dönüşüm (%)	11.7	41.2	49.4
3		Dönüşüm (%)	42.9	45.6	58.3

Tepkime Koşulları: [$Ni(cod)_2$] (5 x 10^{-5} mmol, % 1 x 10^{-2} mol), imidazolyum tuzu **26, 27** veya **28** (5 x 10^{-5} mmol, % 1 x 10^{-2} mol), ArBr (0.5 mmol), PhMgBr (1 mmol), dekan (0.05 mL), dioksan (1.5 mL), 100°C, 1 saat. Dönüşümler GC ile kontrol edildi. Kalibrasyon için dekan kullanıldı.

Bir sonraki seride, Grignard bileşiklenin aktivitesi incelendi ve *o*-TolMgCl ün daha yüksek dönüşümler sağladığı görüldü. Örneğin, imidazolyum tuzu **24**'ün kullanı1dığı katalitik tepkimede, 1-bromonaftalenin arilasyonu için, PhMgBr kullanıldığında 3 saatte, *o*-TolMgCl kullanıldığında 1 saatte % 100 dönüşüm elde edildi. (Çizelge 3.14, deney 5 ve 6).

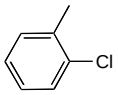
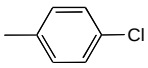
Çizelge 3.14 [Ni(cod)$_2$] / İmidazolyum Tuzu **24** ile Katalizlenen Arilbromürlerin Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesi

Deney	ArBr	ArMgX	Zaman (saat)	Dönüşüm (%)
1		PhMgBr	3	85.6
2		*o*-TolMgCl	1	95.7
3		PhMgBr	5	87.8
4		*o*-TolMgCl	2	97.8
5		PhMgBr	3	100
6		*o*-TolMgCl	1	100
7		PhMgBr	5	87.4
8		*o*-TolMgCl	2	100
9		PhMgBr	3	82.2
10		*o*-TolMgCl	1	96.3

Tepkime Koşulları: [Ni(cod)$_2$] (5 x 10^{-5} mmol, % 1 x 10^{-2} mol), imidazolyum tuzu **24** (5 x 10^{-5} mmol, % 1 x 10^{-2} mol), ArBr (0.5 mmol), RMgX (1 mmol), dekan (0.05 mL), dioksan (1.5 mL), 100°C. Dönüşümler GC ile kontrol edildi. Kalibrasyon için dekan kullanıldı.

Son seride ise, arilklorürlerin arilasyonu üzerine sıcaklığın etkisi incelendi. Imidazolyum tuzu **24**'ün kulanıldığı tepkimede, sterik engelli 2-klortoluenin oda sıcaklığında bile 24 saatte neredeyse tamamının dönüştürüldüğü görüldü. (Çizelge 3.15, deney 4 ve 8).

Çizelge 3.15 [Ni(cod)$_2$] / İmidazolyum Tuzu **24** ile Katalizlenen Arilklorürlerin Kumada-Tamao-Corriu Eşleşme Tepkimesi

Deney	ArCl	[Ni(cod)$_2$] (% mol)	ArMgX	T (°C)	Zaman (saat)	Dönüşüm (%)
1		0.1	PhMgBr	100	5	45.6
2		1	PhMgBr	100	1	77.9
3		1	PhMgBr	50	24	98.2
4		1	PhMgBr	25	24	98.4
5		0.1	*o*-TolMgCl	100	5	64.7
6		1	*o*-TolMgCl	100	1	87.5
7		1	*o*-TolMgCl	50	24	100
8		1	*o*-TolMgCl	25	24	98.9
9		0.1	PhMgBr	100	24	88.5
10		1	PhMgBr	100	1	100
11		1	PhMgBr	50	24	100
12		1	PhMgBr	25	24	96.9
13		0.1	*o*-TolMgCl	100	24	74.8
14		1	*o*-TolMgCl	100	1	99.6
15		1	*o*-TolMgCl	50	24	98.5
16		1	*o*-TolMgCl	25	24	99.3

[Ni(cod)$_2$], imidazolyum tuzu **24** (1 eşdeğer / Ni), ArCl (0.25 mmol), ArMgX (0.5 mmol), dioksan (0.75 mL), dekan (0.025 mL). Dönüşümler GC ile kontrol edildi. Kalibrasyon için dekan kullanıldı.

4. SONUÇ

Günümüzde kimyasal bir süreçte çevre dostu, ekonomik, yüksek verim sağlayan ve uygulanabilir yöntemlerin kullanılması araştırmacılar için giderek artan bir ihtiyaç haline gelmiştir. Bu amaçla özellikle organometalik kimyanın da giderek gelişmesiyle birlikte değişik katalizörlerin hazırlanması amaçlanmaktadır.

Uzun yıllardan beri homojen katalizde fosfin ligantları kullanılmaktadır. Ancak bu ligantların inert ortam gerektirmesi ve yüksek sıcaklıklarda P-C bağının kopması, araştırmacıları daha zor reaksiyon koşullarına karşı kararlı ve daha az katalizör miktarı ile aktivite gösterebilecek yeni katalizörlerin keşfine yöneltmiştir. Azot atomu içeren heterosiklik ligantlar, yüksek aktivite ve seçicilik göstermeleri nedeni ile homojen katalizör öncüleri olarak ilgi çekicidirler. Bu amaçla dizayn edilen azol ligantlarının azol kompleksleri ve NHC kompleksleri son zamanlarda artan ilgi ile çalışılmaktadır.

Bu amaçla bu tez kapsamında iki farklı tür katalizör sentezlenmesi amaçlanmıştır:

1) Metal-azol kompleksleri
2) Metal-NHC kompleksleri

Metal-azol komplekslerini sentezlemek amacıyla ilk olarak yeni imidazolin (**1a-1e**) ve benzimidazol (**2a-2g**) ligantları hazırlanmıştır. Hazırlanan bu yeni azol ligantları ve önceden sentezlenmiş olup literatüre göre yeniden sentezlenen imidazol ligantları uygun metal öncüleri ile etkileştirilerek yeni Ru(II)-azol kompleksleri (**3-13**), Pd(II)-azol kompleksleri (**14-18**) ve Ni(II)-azol kompleksleri (**19, 20**) hazırlanmıştır. Yeni sentezlenen ligant ve metal bileşiklerinin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

Daha sonra elde edilen Ru(II)-azol komplekslerinin Transfer Hidrojenasyon tepkimelerindeki aktiviteleri incelenmiştir. Pd(II)-azol komplekslerinin Mizoroki-Heck eşleşme tepkimelerindeki aktiviteleri incelenmiştir. Ni(II)-azol komplekslerinin ise Kumada-Tamao-Corriu eşleşme tepkimelerindeki aktiviteleri incelenmiştir.

Metal-NHC komplekslerini sentezlemek amacıyla iki farklı türde imidazolyum tuzu hazırlanmıştır. Bunlarda ilki resorsinaren kavidantı içeren

tuzlardır. Bu tuzları hazırlamak için öncelikle yeni imidazol ligantı, **21,** hazırlanmış ve bu ligant aril ve alkil halojenürler ile etkileştirilerek yeni resorsinaren-imidazolyum tuzları (**22-24**) sentezlenmiştir. İkinci türden tuzlar için ise aril-imidazolyum tuzları (**26-28**) sentezlenmiştir. Sentezlenen bu tuzların uygun palladyum öncüsü ile etkileştirilmesinden Pd(II)-NHC (**29-34**) kompleksleri elde edilmiştir. Yeni sentezlenen ligant, tuz ve metal bileşiklerinin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

Son kısımda ise elde edilen imidazolyum tuzlarının *in situ* koşullarda $Pd(OAc)_2$ ile Suzuki-Miyaura eşleşme tepkimelerindeki, [Ni(cod)2] ile Kumada-Tamao-Corriu eşleşme tepkimelerindeki katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Sonuç olarak azol kompleklerinin ve NHC komplekslerinin çeşitli katalitik tepkimelerdeki aktiviteleri incelenmiştir. Azol komplekslerinin incelenen iki katalitik tepkimede de yüksek verimler sağladıkları görülmüştür. NHC komplekslerinin ise yine incelenen katalitik tepkimelerde yüksek dönüşümler sağladıkları görülmüştür. Hazırlanan resorsinaren-imidazolyum tuzlarının yüksek aktivite gösterdikleri bulunmuştur. Bunun nedeninin resorsinaren kavidantında bulunan oksijenlerin hemilable özelliğinden kaynaklanıp kaynaklanmadığını bulmak amacıyla palladyumun dört bağ yapmadığı, 3 bağ yaptığı bileşik **34** sentezlenmiştir. Bu bileşiğin NMR spektrumu incelendiğinde $OC\mathbf{H}_2O$ hidrojenlerinin normalde 2 farklı AB spin sisteminde pik vermesi gerekirken 4 farklı AB spin sisteminde pik verdiği görülmüştür. Buradan resorsinaren kavitantındaki oksijenlerin hemilable etkileşim yaptığı sonucu çıkarılmıştır. Daha sonra hemilable etkinin kalitik aktiviteyi ne kadar etkilediğinin bulunması amacıyla resorsinarendeki oksijenlerin konumunda, iki metoksi grubu bağlı olan 1-benzil-3-(2,6-dimetoksifenil) bromür tuzu sentezlenmiştir. Katalitik aktiviteleri karşılaştırıldığında ise resorsinaren-imidazolyum tuzlarının daha yüksek verimler sağladıkları görülmüştür. Yüksek aktivitenin resorsinaren kavidantındaki hemilable özelliğinin yanında, daha çok kavidantın kase biçimindeki yapısından kaynaklanmış olabileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

[1] Ün, R., (1977), Halkalı Organik Bilesikler, İstanbul Üniv. Yay., İstanbul.

[2] İkizler, A., (1985), Heterohalkalı Bilesikler.

[3] Higashio, Y., Shoji, T., (2004), Heterocyclic compounds such as pyrrolidine, piperidine, indole, imidazol and pyrazines, Appl. Catal., 260 251.

[4] Tüzün C., (1999), Organik Kimya, Ankara.

[5] Wolkenberg, S.E., Wisnoski, D.D., Leister, W.H., Wang, Y., Zhao, Z., and Lindsley, C.W., (2004), Efficient Synthesis of Imidazoles from Aldehydes and 1,2-Diketones Using Microwave Irradiation, Org. Lett., 6, 1453.

[6] Chary, M.V., Keerthysri, N.C., Vupallapati, S.V.N., Lingaiah, N., Kantevari, S., (2008). Tetrabutylammonium bromide (TBAB) in isopropanol: An efficient, novel, neutral and recyclable catalytic system for the synthesis of 2,4,5-trisubstituted imidazoles, Cat. Comm., 9, 2013-2017.

[7] Sircar, A.C., Guha, S.C., (1936), Condensation of furil and furoin, J. Indian Chem. Soc.,13, 704-708.

[8] Ün,R., (1977), Halkalı Organik Bilesikler, İstanbul Üniv. Yay., İstanbul.

[9] Çetinkaya, E., Lappert, M.F., (1989), VI. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, 140.

[10] Palou, R.M., Paz, G. J., Cruz, M., Zepeda, L.G., (2003), Synthesis of Long Chain 2-Alkyl-1-(2-hydroxyethyl)-2-imidazolines under Microwave in Solvent-Free Conditions, Synlett, 12, 1847.

[11] Gogoi, P. and Konwar D., (2006), An efficient and one-pot synthesis of imidazolines and benzimidazoles via anaerobic oxidation of carbon–nitrogen bonds in water, Tetrahedron Letters, 47, 79–82.

[12] Zhou, L., Zhou, J., Tan, C. K., Chen, J. and Yeung, Y.-Y., (2011), N-Bromosuccinimide Initiated One-Pot Synthesis of Imidazoline,Org. Lett., Vol. 13, No. 9.

[13] Shi, Z., Li, Z., Bai, YJ., (2000), The reduction ring-opening reaction of imidazoline, Science In China Series B-Chemistry ,Vol. 43 No. 1, 69-75.

[14] Xu, J., Guan, Y., Yang, S., Ng, Y., Peh, G. and Tan C.H., (2006), Asymmetric Baylis–Hillman Reactions Promoted by Chiral Imidazolines, Chem. Asian J., 1, 724 – 729.

[15] Bondareva, S. O., Lisitskii, V. V., Yakovtseva N. I. and I. M., Yu, (2004), Hydrolysis of 1,2-disubstituted imidazolines in aqueous media, Russ.Chem.Bull., Int.Ed., Vol. 53, No. 4, April,

[16] Jones, R. C. F., Anderson, M. W., Smallridge, M. J., (1988), Condensation reactions of α-lithio-imidazolines: Preparation and conjugate additions of 2-alkenyl-2-imidazolines, Tetrahedron Letters, Volume 29, Issue 39, Pages 5001–5004

[17] Preston, P.N., Smith, D.M., Tennant, G., (1981), The Chemistry of Heterocyclic Compounds Benzimidazoles and Congeneric Tricyclic Compounds'Part 1, Willey, 353.

[18] Bhor, M. D. & Bhanage B. M., (2010), Synthesis of Benzimidazoles and Benzoxazoles Using Palladium Bis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate) as a Novel Catalyst, Synthetic Communications1, 40: 1743–1749.

[19] Dawood, K. M., Elwan, N. M., Farahat A. A. and Abdel-Wahab, B. F. (2010), 1H-Benzimidazole-2-acetonitriles as Synthon in Fused Benzimidazole Synthesis, J. Heterocyclic Chem., 47, 243.

[20] Starikova, O.V., Dalgushin, G.V., Larina, L.I., Ushakov, P.E., Komarova, T.N. and Lopyrev, V.A., (2003), Synthesis of 1,3-Dialkylimidazolium and 1,3-Dialkyl-benzimidazolium Salts, Russıan J. Organic Chem., 39 1467.

[21] Howe, R. K., (1969), A Novel Benzimidazole Reaction, vol., 34, No. 10, October.

[22] Joule J.A. and Mills, K., (2009), Heterocyclic chemistry.

[23] Zanias, S., Papaefstathiou, G. S, Raptopoulou, C. P., Papazisis, K. T., Vala, V., Zambouli, D., Kortsaris, A. H., Kyriakidis, D. A. and Zafiropoulos, T. F., (2010), Synthesis, Structure, and Antiproliferative Activity of Three Gallium(III) Azole Complexes, Bioinorganic Chemistry and Applications Volume, Article ID 168030, 10 pages.

[24] Saczewski, F., Dziemidowicz-Borys, E., Bednarski, P. J. and Gdaniec, M., Synthesis, (2007), Crystal Structure, Cytotoxic and Superoxide Dismutase

Activities of Copper(II) Complexes of N-(4,5-Dihydroimidazol-2-yl)azoles, Arch. Pharm. Chem. Life Sci. 340, 333 – 338.

[25] Stepanenko, I. N., Cebrián-Losantos, B., Arion, V. B., Krokhin, A. A., . Nazarov, A. A. and Keppler, B. K., (2007), The Complexes [OsCl2(azole)2(dmso)2] and [OsCl2(azole)(dmso)3]: Synthesis, Structure, Spectroscopic Properties and Catalytic Hydration of Chloronitriles, Eur. J. Inorg. Chem., 400–411.

[26] Schott, O., Ferrando-Soria, J., Bentama, A., Stiriba, S. E., Pasán J., Ruiz-Pérez, C., Andruh, M., Lloret, F., Julve, M., (2011), Chromium(III) complexes with 2-(20-pyridyl)imidazole: Synthesis, crystal structure and magnetic properties, Inorganica Chimica Acta 376, 358–366.

[27] Małecki, J.G., (2010), Synthesis, crystal, molecular and electronic structures of thiocyanate ruthenium(II) complexes with pyrazole, benzimidazole and triazole ligands, J.G. Małecki / Polyhedron 29, 1237–1242.

[28] Mayboroda, A., Comba, P., Pritzkow, H. G. Rheinvald, Lang H. and Koten, G.V., (2003), Heterotrinuclear Complexes of the Platinum Group Metals with 2,2'-Biimidazole as a Bridging Ligand, Eur. J. Inorg. Chem., 1703.

[29] Tanase, A. D., Herdtweck, E., Herrmann, W. A. and Kühn, F. E., (2007), A Palladium(II) Complex Containing Imidazole Moieties. Synthesis and Structural Examination, Source, Heterocycles, Volume: 73, Issue: 1, Pages: 651, Published: DEC.

[30] Guneya, E., Kaya, Y., Yilmaz, V. T., Gümüş, S., (2011), Synthesis, experimental and theoretical characterization of palladium(II) and platinum(II) saccharinate complexes with 2-(2-pyridyl)benzimidazole, Spectrochimica Acta Part A, 79, 1171– 1178.

[31] Baeyer A., (1872), About the binding of aldehydes with phenols, Chem Ber.; 5: 280–282.

[32] Michael, A., (1883), Journal of American Chemical Society, 5, 349.

[33] Niederl, JB., Vogel, HJ,. (1940), Aldehyde–resorcinol condensations. J Am Chem Soc.; 62, 2512–2514.

[34] Erdtman, H., Hogberg, S., Abrahamsson, S., Nilsson, B., (1968), Tetrahedron Lett. (14), 1679-1682.

[35] Nilsson, B., (1968), Acta. Chem. Scand., 22(3), 732-747.

[36] Hoegberg A.G.S., (1980), Two stereoisomeric macrocyclic resorcinol-acetaldehyde condensation products., J Org Chem. 45(22), 4498–4500.

[37] Hoegberg A.G.S., (1980), Cyclooligomeric phenol-aldehyde condensation products: Stereoselective synthesis and DNMR study of two 1,8,15,22-tetraphenyl[14]metacyclophan-3,5,10,12,17,19,24,26-octols. J. Am. Chem. Soc.,102: 6046–6050.

[38] Erdmann. H, Hoegberg A.G.S., (1968), Cyclooligomeric phenol-aldehyde condensation products. I. Tet Lett., 9, 1679–1682.

[39] Tunstad, L. M., Tucker, J. A., Dalcanale, E., Weiser, J., Bryant, J. A., Sherman, J. C., Helgeson, R. C., Knobler, C. B., Cram, D. J., (1989), J. Org. Chem., 54(6), 1305-1312.

[40] Weinelt, F. Schneider, H. J., (1991), J. Org. Chem., 56(19), 5527-5535.

[41] Cometti, G, Dalcanale, E, Du Vosel, A, Levelut, A-M., (1992), A new, conformationally mobile macrocyclic core for bowl-shaped columnar liquid crystals. Liquid Crystals., 11, 93–100.

[42] Timmerman, P, Verboom, W, Reinhoudt, DN., (1996), Resorcinarenes. Tetrahedron., 52, 2663–2704.

[43] Roberts, BA, Cave, G.W.V., Raston, C,L,, Scott, J,L., (2001), Solvent-free synthesis of calix[4]resorcinarenes. Green Chem., 3, 280–284.

[44] Konishi, H., Ohata, K., Morikawa, O., Kobayashi, K., (1995), Calix[6]resorcinarenes: the first examples of [16]metacyclophanes derived from resorcinols. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 309–310.

[45] Konishi, H., Sakakibara, H., Kobayashi, K., Morikawa, O., (1999), Synthesis of the parent resorcin[4]arene. J Chem Soc. Perkin Trans., 1, 2583–2584.

[46] Davis, F., Higson, S., (2011), Macrocycles.

[47] Schneider, U., Schneider, H.J., (1994), Chem. Ber. 127(12), 2455-2469.

[48] Tunstad, L. M., Tucker, J. A., Dalcanale, E., Weiser, J., Bryant, J. A., Sherman, J. C**.,** Helgeson, R. C., Knobler, C. B., Cram, (1989), D. J. J., Org. Chem. 54, 1305-1312.

[49] Gibb, B. C., Chapman, R. G., Sherman, (1996), J. C. J. Org. Chem., 61, 1505-1509.

[50] Weinelt, F., Schneider, H. J., (1991), J. Org. Chem., 56(19), 5527-5535.

[51] Kleinhans, (2010), D., Studies in the Selective Synthesis of Bidentate Resorcinarene Ligands, Yüksek Lisans Tezi.

[52] Adams, H., Davis, F., Stirling, C. J. M., (1994), J.Chem. Soc., Chem. Commun., (21), 2527-2529.

[53] Pirondini, L., Bonifazi, D., Menozzi, E., Wegelius, E., Rissanen, K., Massera, C., Dalcanale, E., (2001), Eur. J. Org. Chem., (12), 2311-2320.

[54] McQuillan, F. S., Berridge, T. E., Chen, H., Hamor, T. A., Jones, C., (1998), J., Inorg. Chem. 37(19), 4959-4970.

[55] Munakata, M., Wu, L. P., Kuroda-Sowa, T., Maekawa, M., Suenaga, Y., Sugimoto, K., Ino, I., (1999), J. Chem. Soc. Dalton (3), 373-378.

[56] Xu, W., Rourke, J. P., Vittal, J. J., Puddephatt, R. J., (1995), Inorg. Chem., 34(1), 323-329.

[57] Fochi, F., Jacopozzi, P., Wegelius, E., Rissanen, K., Cozzini, P., Marastoni, E., Fisicaro, E., Manini, P., Fokkens, R., Dalcanale, (2001), E., J. Am. Chem. Soc., 123(31), 7539-7552.

[58] Zuccaccia, D., Pirondini, L., Pinalli, R., Dalcanale, E., Macchioni, A., (2005), J. Am. Chem. Soc., 127(19), 7025-7032.

[59] Park, S. J., Shin, D. M., Sakamoto, S., Yamaguchi, K., Chung, Y. K., Lah, M. S., Hong, J.-I., (2003), Chem. Commun., (8), 998-999.

[60] Power, N. P., Dalgarno, S. J., Atwood, J. L., (2007), New J. Chem., 31(1), 17-20.

[61] Jude, H. Sinclair, D. J., Das, N., Sherburn, M. S., Stang, P. J., (2006), J. Org. Chem., 71(11), 4155-4163.

[62] Dumazet, I., Beer, P. D., (1999), Tetrahedron Lett., 40(4), 785-788.

[63] Fox, O. D., Dalley, N. K., Harrison, (2000), R. G., Inorg. Chem. 39(3), 620-622.

[64] Gibson, C., Rebek, J., (2002), J. Org. Lett., 4(11), 1887-1890.

[65] El Moll, H., Semeril, D., Matt, D., Youinou, M.-T., Toupet, L., (2009), Org. Biomol. Chem., 7(3), 495-501.

[66] Cram, D. J., (1983), Science, 210, 1177.

[67] Timmerman, P., Verboom, W., Reinhoudt, D. N., (1996), Tetrahedron, 52, 8, 2663-2704.

[68] Kirmse, W., (1971), Carbene chemistry, Academic pres, Newyork.

[69] Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, F.P., Bertrand, G., (2000), Stable carbenes, Chem. Rev., 100, 3992.

[70] Fischer, E. O., Maasböl, A., (1964), On the Existence of a Tungsten Carbonyl Carbene Complex. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 3; 580-581.

[71] Schrock, R. K., (1974) Alkylcarbene complex of tantalum by intramolecular alphahydrogen abstraction. J. Am. Chem. Soc., 96; 6796-6797.

[72] Hu, X.L., Castro-Rodriguez, I., Olsen, K., Meyer, K., (2004), Group 11 metal complexes of N-heterocycliccarbene ligands: Nature of the metal-carbene bond, Organometallics, 23755-764.

[73] Wanzlick, H. W., Kleiner, H. J., (1961), Nucleophile Carben-Chemie Darstellung des Bis-[1.3-diphenyl-imidazolidinyliden-(2)], Ang. Chem., 73; 493.

[74] Lemal, D. M., Lovald, R. A., Kawano, K. I., (1964), Tetraaminoethylenes. The Question of Dissociation. J. Am. Chem. Soc., 86; 2518-2519.

[75] Winberg, H. E., Carnahan, J. E., Coffmann, D. D., Brown, M., (1965), The Chemiluminescence of Tetrakis(dimethylamino)ethylene, J. Am. Chem. Soc., 87; 2055-2056.

[76] Öfele, K., (1968), 1,3-Dimethyl-4-imidazolinyliden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer übergangsmetall-carben-komplex, J. Organometal. Chem., 12; 42-43.

[77] Wanzlick, H. W., Schönherr, H. J., (1968), Direct Synthesis of a Mercury Salt-Carbene Complex. Angew. Chem. Int. Ed., 7; 141-142.

[78] Lappert, M. F., Çetinkaya, B., Cardin, D. J., (1971), An electron-rich olefin as a source of coordinated carbene; synthesis of trans-$PtCl_2[C(NPhCH_2)_2]PEt_3$. Chem. Commun., 400-401.

[79] ArduengoIII, A.J., Harlow, R.L., Kline, M., (1991), A stable crystalline carbene, J. Am. Chem. Soc., 113, 361-363.

[80] Huang, J., Nolan, S. P., (1999), Efficient Cross-Coupling of Aryl Chlorides with Aryl Grignard Reagents (Kumada Reaction) Mediated by a

Palladium/Imidazolium Chloride System. J. Am. Chem. Soc., 121; 9889-9890.

[81] Chao-Jun, L., (2005), Chem. Rev. 105, 3095.

[82] B1aszczyk, İ., Gniewek, A., Trzeciak, A. M., (2011), Monomeric triphenylphosphite palladacycles with N-imidazole ligands as catalysts of Suzuki-Miyaura and Sonogashira reactions, Journal of Organometallic Chemistry, 696, 3601-3607.

[83] Demir S., Özdemir İ. and Çetinkaya B., (2006). Use of bis(benzimidazolium)–palladium system as a convenient catalyst for Heck and Suzuki coupling reactions of aryl bromides and chlorides, Appl. Organometal. Chem., 20: 254–259.

[84] Tang, Y. Q., Lu, J. M., Shao, L. X., (2011), NHC-Pd(II)-Im (NHC = N-heterocyclic carbene; Im = 1-methylimidazole)complexes as efficient catalysts for Suzuki-Miyaura coupling reactions of aryl chlorides, Journal of Organometallic Chemistry 696, 3741-3744.

[85] Haneda, S., Ueba, C., Eda, K. and Hayashia, M., (2007), Imidazole and Imidazoline Derivatives as N-Donor Ligands for Palladium-Catalyzed Mizoroki–Heck Reaction, Adv. Synth. Catal., 349, 833 – 835.

[86] Semeril D., Lejeune, M., Jeunesse, C., Matt, D., (2005), Heck, Suzuki and Kumada–Corriu cross-coupling reactions mediated by complexes based on the upper rim of diphosphinated calix[4]arenes, journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 239, 257–262.

[87] Pal, A., Ghosh, R., Adarsh, N.N., Sarkar, A., (2004), Pyrazole-tethered phosphine ligands for Pd(0): useful catalysts for Stille, Kumada and Hiyama cross-coupling reactions, Tetrahedron 60, 10701–10709.

[88] Jothibasu R., Huang, K. W. and Huynh, H. V., (2010), Synthesis of cis- and trans-Diisothiocyanato-Bis(NHC) Complexes of Nickel(II) and Applications in the Kumada-Corriu Reaction, Organometallics, Vol. 29, No. 17,

[89] Li, Y., Ding, K. and Sandoval, C. A., (2009), Hybrid NH_2-Benzimidazole Ligands for Efficient Ru-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Aryl Ketones, Org. Lett., Vol. 11, No. 4,

[90] Özdemir, İ., Yaşar, S., Çetinkaya, B., (2005), Ruthenium(II) N-heterocyclic Carbene complexes in the transfer hydrogenation of ketones, Transit. Metal. Chem., 30, 831-835.

[91] Yiğit, M., Yiğit, B., Özdemir, İ., Çetinkaya, E., Çetinkaya, B., (2006), Active ruthenium(N-heterocycliccarbene) complexes for hydrogenation of ketones, Appl. Organomet. Chem., 20, 322-327.

[92] Nadezda B. Jokic, Mei Zhang-Presse, Serena L.M. Goh, Claudia S. Straubinger, Bettina Bechlars,Wolfgang A. Herrmann, Fritz E. Kühn, Symmetrically bridged bis-N-heterocyclic carbene rhodium (I) complexes and their catalytic application for transfer hydrogenation reaction, Journal of Organometallic Chemistry 696 (2011) 3900-3905.

[93] King, A. O., Yasuda, N., (2004), Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions in the Synthesis of Pharmaceuticals Organometallics in Process Chemistry, Top. Organomet. Chem., 6 : 205–245.

[94] He, T., Wua, L., Fu, X. L., Fu, H. Y., Chen H., Li, R. X., (2011), Copper and amine free Sonogashira cross-coupling reaction catalyzed by efficient diphosphane–palladium catalyst, Chinese Chemical Letters, 22, 1175–1178.

[95] Nicolaou, K.C., Bulger, P.G., and Sarlah. D., (2005), Angew. Chem., Int. Ed., 44, pp. 4442–4489.

[96] Hassan, J., Sévignou, M., Gozzi, C., Schulz E., and Lemaire, M., (2002), Chem. Rev., 102, pp. 1359–1469.

[97] Kotha, S., Lahiri, S., and Kashinath, D., (2002), Tetrahedron, 58, pp. 9633–9695.

[98] Hadei, N., Assen E., Kantchev, B., J. O'Brien C., and Organ, M. G., (2005), The First Negishi Cross-Coupling Reaction of Two Alkyl Centers Utilizing a Pd□N-Heterocyclic Carbene (NHC) Catalyst, Org. Lett., Vol. 7, No. 17,

[99] Denmark, S. E, Yang, S. M., (2004), Total Synthesis of (+)-Brasilenyne. Application of an Intramolecular Silicon-Assisted Cross-Coupling Reaction, Journal of the American Chemical Society, 126, 12432.

[100] Denmark, S. E., Regens, C. S., (2008), Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organosilanols and Their Salts, Practical Alternatives to Boron- and Tin-Based Methods, Accounts of Chemical Research, 41, 1486.

[101] Penafiel, I., Pastor, I. M., Yus, M., Esteruelas, M. A., Olivan M. and Onate, E., (2011), (NHC)Palladium Complexes from Hydroxy-Functionalized Imidazolium Salts as Catalyst for the Microwave-Accelerated Fluorine-Free Hiyama Reaction, Eur. J. Org. Chem., 7174–7181.

[102] Buchwald, S.L., Mauger, C., Mignani, G., Scholz, U., (2006), Industrialscale palladium-catalayzed coupling of aryl halides and amines, A personal account, Adv. Synth. Catal., 348, 2339.

[103] Özdemir, İ., ∗, Demir, S., Gök, Y., Çetinkaya, E., Çetinkaya, B., (2004), Synthesis of novel palladium–carbene complexes as efficient catalysts for amination of aryl chlorides in ionic liquid, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 222, 97–102.

[104] Reichelt, A., Martin, S. F., (2006), Acc. Chem. Res., 39, 433–442.

[105] Zhang, D., Song, H., Qin, Y., (2011), Acc. Chem. Res. 44, 447–457.

[106] Çetinkaya, B., Özdemir, İ., Dixneuf, P.H., (1997), Synthesis and catalytic properties of N-functionalized carbene complexes of rhodium (I) and ruthenium (II), J . Organomet. Chem., 534, 153-158

[107] Küçükbay, H., Çetinkaya, B., Guesmi, S., Dixneuf, P.H., (1996), New (carbene) ruthenium arene complexes: Preparation and uses in catalytic synthesis, Organometallics, 15, 2434-2439.

[108] Çetinkaya, B., Özdemir, İ., Bruneau, C., Dixneuf, P.H., (1997), Ruthenium-carbene catalysts for the synthesis of 2,3dimethylfuran, J. Mol. Catal A, 118, L1-L4.

[109] Taige, M. A., Ahrens, S., Strassner, T., (2011), Platinum(II)-bis-(N-heterocyclic carbene) complexes: synthesis, structure and catalytic activity in the hydrosilylation of alkenes, Journal of Organometallic Chemistry 696, 2918-2927.

[110] (a) Trnka, T. M., Grubbs, R. H., (2005), Acc. Chem. Res. 2001, 34, 18. (b) Wallace, D. J. Angew. Chem., Int. Ed., 44, 1912.

[111] (a) Buchmeiser, M. R., (2000), Chem. Rev., 100, 1565.
(b) Frenzel, U., Nuyken, O. J., (2002), Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 40, 2895.

(c) Castarlenas, R., Dixneuf, P. H., (2003), Angew. Chem., Int. Ed., 42, 4524.

[112] (a) Connon, S. J., Blechert, S., (2003), Angew. Chem., Int. Ed., 42, 1900.

(b) Chatterjee, A. K., Choi, T.-L., Sanders, D. P., Grubbs, R. H. J., (2003), Am. Chem. Soc., 125, 11360.

[113] Castarlenas, R., Esteruelas, M. A. and Onate, E., (2005), N-Heterocyclic Carbene-Osmium Complexes for Olefin Metathesis Reactions, Organometallics, Vol. 24, No. 18.

[114] Laï, R., Daran, J. C., Heumann, A., Zaragori-Benedetti, A., Rafii, E., (2009), The synthesis and X-ray structure of a chiral rhodium–NHC complex: Implications for the use of NHCs in asymmetric hydroformylation catalysis, Inorganica Chimica Acta, 362, 4849–4852.

[115] Perrin, D.D., Armerego, W.F.F., Perrin, D.R., (1980), Purification of laboratory Chemicals, Pergamon Press Ltd., Sec., Ed.

[116] Bennett, M.A., Huang, T.N., Matheson, T.W., Smith K.K., (1982) Inorganic Syntheses, 21, 74-75.

[117] Chat, J., and Venanzi, L.M., (1957), J. Chem. Soc., 2351.

[118] Frøseth, M., Netland, K, A., Wilhelm K., Tornroos, Dhindsa, Ajaib and Tilset, M., (2005), Synthesis and characterization of novel Pd(II) complexes with chelating and non-chelating heterocyclic iminocarbene ligands, Dalton Trans., 1664-1674

[119] Carneiro, G., Dupont, T. M. J., Matt, D., (1988), Quimíca Nova 11, 215.

[120] Timmerman, P., Verboom, W. and Reinhoudt, D. N., (1996), Tetrahedron, 52, 2663.

[121] El Moll, H., Sémeril, D., Matt D., Youinou, M.T., Toupet, L., (2009), Org. Biomol. Chem, 7, 495-501.

[122] Barrett, E. S., Irwin, J. L., Turner, P. M., Sherburn, S., (2001), J. Org. Chem. 66, 8227-8229.

[123] Altamore, T. M., Barrett, E. S., Duggan, P. J., Sherburn, M. S., Szydzik, M. L., (2002), Org. Lett., 4, 3489-3491.

[124] Irwin, J. L., Sherburn, M. S., (2000), J. Org. Chem., 65, 602-605.

[125] Lan, J. B. Chen, L., Yu, X. Q., You J. S. and Xie, R. G., (2004), A simple copper salt catalysed the coupling of imidazole with arylboronic acids in protic solvent, Chem . Commun., 188–189.

[126] Özdemir, İ., (1995), Azot üzerinde işlevsel grup taşıyan tetraaminoalkenler ve bunlardan türeyen karben kompleksleri, İnönü Üniversitesi, Malatya,

[127] Çiçek, M., (2002), 1-Alkilimidazolin ve 1-alkilbenzimidazol komplekslerinin sentezi ve özellikleri, İnönü Üniversitesi, Malatya,

[128] Küçükbay, H., (1993), Tetraaminoalkenler(elektronca zengin olefinler), Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya,.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler:

Adı Soyadı:	Neslihan ŞAHİN
Doğum Yeri ve Tarihi:	Malatya-1980
Yabancı Dil:	İngilizce
İletişim Aderesi:	Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü
E-posta:	neslihan@cumhuriyet.edu.tr

Eğitim Bilgileri:

Lisans:	İnönü Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü, 2003.
Yüksek Lisans:	İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 2005.
Doktora:	Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 2012.

İş Tecrübesi:

Araştırma Görevlisi:	Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Anorganik Kimya Anabilim Dalı, 2004-devam ediyor.